

Aus dem Hygiene-Institut
der Justus Liebig-Universität Gießen

Direktor: Professor Dr. med. Kemkes

DIE BEEINFLUSSUNG VON ABWASSERMIKROORGANISMEN
DURCH KUPFER-, ZINK- UND CHROM^{VI}-IONEN
GEMESSEN AM BIOCHEMISCHEN SAUERSTOFFBEDARF
NACH WARBURG (BSBw)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

Vorgelegt von
Dieter Kraft
Fulda

Gießen 1968

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0026

Aus dem Hygiene-Institut
der Justus Liebig-Universität Gießen

Direktor: Professor Dr. med. Kemkes

DIE BEEINFLUSSUNG VON ABWASSERMIKROORGANISMEN
DURCH KUPFER-, ZINK- UND CHROM^{VI}-IONEN
GEMESSEN AM BIOCHEMISCHEN SAUERSTOFFBEDARF
NACH WARBURG (BSBw)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

Vorgelegt von

Dieter Kraft

Fulda

Gießen 1968

Dekan: Prof. Dr. med. A. Oksche

Referent: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. K. H. Knoll

Korreferent: Prof. Dr. H. Dengler

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1969



Die Beeinflussung von Abwassermikroorganismen durch
Kupfer-, Zink- und Chrom^{VI}-Ionen, gemessen am bioche-
mischen Sauerstoffbedarf nach Warburg (B S B w)

I.	Einleitung	S. 5
II.	Abwasserzusammensetzung	S. 9
III.	Reinigungsmechanismus einer Kläranlage	S. 12
	A. Allgemeines	S. 12
	B. Mechanisch wirksamer Teil	S. 14
	C. Biologisch wirksamer Teil	S. 15
	1. Tropfkörper	S. 16
	2. Belebungsbecken	S. 18
IV.	Toxizität von Schwermetallionen	S. 22
V.	Methoden zur Messung des Abwasser- abbaues	S. 26
	A. Die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach Warburg	S. 26
	1. Die Warburg-Apparatur	S. 26
	2. Die Warburg-Technik	S. 28
	B. Volumetrische BSB-Messung	S. 31
	C. Die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in fünf Tagen (BSB ₅)	S. 32
	D. Die Kaliumpermanganat-Titra- tion am Anfang und am Ende des Abwasserabbaues	S. 32
	E. Der Einwohnergleichwert	S. 33

VI.	Eigene Versuche	S. 34
A.	Theoretische Grundlagen der Versuchsanordnung	S. 34
B.	Praktische Durchführung der Versuche	S. 42
VII.	Untersuchungsergebnisse	S. 46
A.	Allgemeines	S. 46
B.	Kupfer im Rohabwasser	S. 47
C.	Zink im Rohabwasser	S. 54
D.	Chrom im Rohabwasser	S. 59
E.	Kombinationen von Kupfer, Zink und Chrom im Rohabwasser	S. 63
VIII.	Auswertung der Untersuchungs- ergebnisse	S. 71
A.	Allgemeines	S. 71
B.	Die Giftwirkung einzelner Schwermetallionen im Rohabwasser	S. 74
C.	Die Giftwirkung von Schwer- metallionenkombinationen im Rohabwasser	S. 89
IX.	Praktische Bedeutung der Unter- suchungsergebnisse	S. 96
X.	Zusammenfassung	S. 102
XI.	Schrifttum	S. 104

I. Einleitung

Die Reinigung des in Städten und Gemeinden anfallenden Abwassers vor seiner Einleitung in Vorfluter und Flüsse ist eine zwingende Forderung der Hygiene. Der Verschmutzungsgrad unserer Gewässer läßt eine direkte Einleitung ungereinigten Abwassers nicht mehr zu. Dem tragen auch das Bundesseuchengesetz (5a) und das Wasserhaushaltsgesetz (5b) der Bundesrepublik Deutschland Rechnung, wenn sie eine ausreichende Abwasseraufbereitung als obligatorisch ansehen.

Nachdem man erkannt hatte, daß für den Abbau der organischen Substanz des Abwassers in erster Linie Mikroorganismen verantwortlich zu machen sind, wird die sogenannte biologische Reinigung des Abwassers von der Hygiene gefordert. Diese auf Kläranlagen installierte Reinigungsstufe führt durch mikrobielle Oxydations- und Reduktionsvorgänge zu einer Mineralisation der Schmutzstoffe und damit zu ihrer Verminderung im Abwasser. Je nach der Abbauleistung einer Kläranlage kann dann dem Vorfluter mehr oder minder gereinigtes Wasser zugeführt werden, das die Gewässer nicht oder kaum mehr verunreinigt.

Aus der Tatsache, daß die mikrobiellen Leistungen einer Lebensgemeinschaft verschiedener Mikroorganismen für

einen ausreichenden Reinigungseffekt des Abwassers notwendig sind, erhellt, daß solche biologischen Vorgänge auch anfällig gegen äußere Einflüsse sein müssen. Dies trifft zum Beispiel dann zu, wenn das Abwasser giftige Substanzen für einige oder alle der beim Abbau des Abwassers beteiligten Mikroorganismen enthält. Bei rein häuslichem Abwasser ist mit dem Vorkommen solcher Stoffe wohl kaum zu rechnen. Dagegen können in Abwässern von Gewerbe und Industrie verschiedene Chemikalien vorkommen, welche gegenüber den Mikroorganismen des Abwassers als Gifte wirken und damit die Reinigung des Abwassers auf der Kläranlage hemmen oder sogar gänzlich unterbinden.

Durch die ständige Zunahme der Industrialisierung mit gleichzeitig steigenden Mengen konzentrierter Abwässer wird das Auftreten solcher Störungen noch begünstigt. Hier sind vor allem die galvanischen Betriebe zu nennen. Durch Verschleppungsverluste aus Verzinkungs-, Verkupferungs-, Verchromungs- und Vernickelungsbädern der behandelten Werkstücke werden der Kanalisation große Mengen der entsprechenden Schwermetallionen zugeführt. Aber auch die Farbstoff- und Arzneimittelindustrie und die Lederverarbeitungsbetriebe können die Abwassermikroorganismen durch toxische Abfallprodukte schädigen. Kläranlage, Vorfluter und Flüsse können durch große Mengen solcher Giftstoffe ernstlich gefährdet werden. Die Stö-

rungen des biologischen Gleichgewichtes der Gewässer äußern sich in starker Geruchsbelästigung, Fischsterben und Seuchengefahr.

Hiervon sind am stärksten langsam fließende oder stehende Gewässer betroffen. Die durch mangelhafte Turbulenz des Wassers ohnehin geringe Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre reicht zur biologischen Oxydation für große organische Schmutzmengen meist schon ohne Anwesenheit giftiger Stoffe nicht mehr aus. Die Folge ist die Unterdrückung der aeroben Abbauprozesse durch die Tätigkeit anaerob abbauender Mikroorganismen; es kommt zu Fäulnis und zur Gasbildung.

Solche Abbauentgleisungen lassen sich relativ leicht durch Einschaltung eines biologischen Kläranlagenteils vermeiden, wenn sie durch hohe Konzentrationen ungiftiger organischer Stoffe bedingt sind. Durch bakterizid bzw. bakteriostatisch wirkende Giftstoffe aus industriellen Abwässern aber werden die im biologischen Teil einer Kläranlage unter sonst optimalen Bedingungen lebenden "Arbeitsbakterien" in ihren Abbauleistungen geschädigt. Unter Umständen müssen dann weitere biologische Einheiten nachgeschaltet werden, um einen ausreichenden Reinigungsgrad des Kläranlagenablaufs zu erzielen. Bei hohen Giftkonzentrationen kann auch eine gesonderte chemische Entgiftung des toxischen Abwassers erforderlich werden, in der das

schädliche Agens wenigstens teilweise entfernt wird.

Die Giftwirkung von Schwermetallionen auf die Abbauleistung biologischer Reinigungsstufen mußte bisher empirisch festgelegt werden. Angaben über Schadfolgen liegen für die Klärschlammbehandlung (3) und ferner über tödliche Grenzwerte für Fische vor (26). Da entsprechende Richtwerte für Maximalkonzentrationen bei der Abwasserreinigung fehlen, werden im allgemeinen diese Angaben übernommen. Dabei wird aber nicht berücksichtigt, daß diese Grenzwerte unter anderen Voraussetzungen gewonnen wurden und für andere Indikatoren gültig sind. Um zu exakten Angaben ~~der~~ für eine einwandfreie mikrobielle Abwasseraufbereitung noch zulässigen Mengen an Giftstoffen zu kommen, sind daher Untersuchungen erforderlich.

Mit der vorliegenden Arbeit soll die Einwirkung häufig vorkommender toxischer Substanzen (Kupfer, Zink und Chrom) auf die Tätigkeit von Abwassermikroorganismen untersucht werden.

II. Abwasserzusammensetzung

Menge, Konzentration, Zusammensetzung, pH-Wert und Temperatur eines Abwassers, sowie der Gehalt an giftigen Substanzen kann von Ort zu Ort und hier wieder von Stunde zu Stunde großen Schwankungen unterworfen sein.

Das von Mensch, Tier und Technik erzeugte Schmutzwasser, das als Abwasser der Kläranlage zugeführt wird, kann hinsichtlich seines Ursprungs in folgende drei Gruppen eingeteilt werden:

1. häusliches Abwasser
2. städtisches (gemischtes) Abwasser
3. gewerbliches Abwasser

Häusliches Abwasser enthält menschliche und tierische Exkremente, sowie Abfälle des Haushaltes und das in der Kanalisation gesammelte Regen- und Schneeschmelzwasser.

Findet man außerdem noch Abwasser von Krankenhäusern, von Schlachthöfen und gewerblichen Betrieben, dann spricht man von Mischabwasser oder städtischem Abwasser.

Gewerbliches Abwasser enthält nur das Abwasser aus industriellen Betrieben. Überschreiten hierin störende Substanzen eine bestimmte Konzentration, so muß es vor Einleitung in häusliches Abwasser einem betriebsinternen,

individuellen Reinigungsprozeß unterworfen werden, damit die biologischen Reinigungsvorgänge im Gesamtabwasser nicht verhindert werden.

Für den erzielbaren Reinigungseffekt verschiedener Klärmethoden sind Art und Konzentration der Abwasserverschmutzung von entscheidender Bedeutung. Die durchschnittliche Verschmutzung des städtischen Abwassers (24-Stunden-Mittelwert in mg/l) setzt sich wie folgt zusammen (34):

Gesamtfremdstoffmenge 100 %.

Ungelöste Stoffe 50 %; hiervon $\frac{2}{3}$ absetzbar und $\frac{1}{3}$ nicht absetzbar. Die ungelösten Stoffe bestehen zu 70 % aus organischer Substanz und zu 30 % aus anorganischer Substanz.

Gelöste Stoffe 50 %; hiervon 30 % organische und 70 % anorganische Anteile. Die gelösten organischen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Kolloiden.

Ein auf diese Weise zusammengesetztes Abwasser verliert in der mechanischen Entschlammung rund 31 Gewichtsprozent seiner Schmutzstoffe durch Sedimentation; weitere 32 Gewichtsprozent seiner Anfangsver Verschmutzung können in der biologischen Reinigungsstufe entzogen werden. Dieser Wert entspricht etwa einer 90 %-igen Reinigung bezogen auf die organische Schmutzmenge, die nach der mechanischen Klärung noch im Abwasser enthalten war. Die nach der mechanischen und biologischen Reinigung noch verbleibende

Fremdstoffmenge beträgt 37 Gewichtsprozent und setzt sich hauptsächlich aus gelösten mineralischen Stoffen zusammen.

Neben Art und Konzentration von Schmutzstoffen hängt die Beschaffenheit eines Abwassers noch wesentlich von der Zusammensetzung seiner Bakterienflora ab. Die Bakterien gelangen hauptsächlich mit den Exkrementen von Mensch und Tier in das Abwasser. Die prozentuale Zusammensetzung der Abwasserflora ist bei häuslichen Abwässern als relativ konstant anzunehmen, wenn keine Selektion durch toxische Abwasserbestandteile stattfindet. Eventuelle Schwankungen in der Zusammensetzung der Bakterienpopulation werden mit steigender Einwohnerzahl ausgeglichen.

III. Der Reinigungsmechanismus einer Kläranlage

A. Allgemeines

Art und Umfang der natürlichen Reinigung eines häuslichen Abwassers hängen in erster Linie von der Konzentration seiner Verschmutzung und von der Größe und Qualität des Vorfluters ab. Bei geringer Verschmutzung durch kleinere Siedlungen und gleichzeitig relativ großem Vorfluter kann der Abbau der im Abwasser mitgeführten Stoffe dessen biologischer Selbstreinigungskraft überlassen werden. Ist der Verschmutzungsgrad größer oder der Vorfluter kleiner, so reicht sein natürlicher Sauerstoffgehalt für die notwendigen bakteriellen Oxydationsprozesse nicht aus. Das natürliche Gewässer ist durch Abwasser überlastet und es kommt zu Fäulnis. Eine solche Überlastung kann man u. a. leicht am Rückgang des Fischbestandes erkennen. Im allgemeinen reicht zur Ausschaltung dieser Störung als erster "künstlicher" Schritt die mechanische Klärung aus, da hierbei dem Abwasser etwa 30 % der Schmutzstoffe entzogen werden.

In Gemeinden, Städten und besonders in industriellen Ballungsgebieten entstehen jedoch so große Mengen hochkonzentrierten Abwassers, daß eine zusätzliche biologische Reinigung unumgänglich wird. In einer solchen Reinigungsstufe werden die Oxydationsvorgänge im Abwasser und damit dessen Klärung gefördert. Im Prinzip handelt es sich um eine Vergrößerung der Mikroorganismenanzahl durch eine intensive Sauerstoffzufuhr.

Von den Verfahren zur biologischen Nachreinigung sind hier nur die kleinräumigen Verfahren, nämlich Tropfkörper und Belebungsbecken von Interesse. Sie arbeiten nur einwandfrei unter Zufuhr vollmechanisch vorgereinigten Abwassers; d.h., eines Abwassers, das alle Stufen der mechanischen Reinigung durchlaufen hat. Die mitgeführten Schmutzstoffe werden von Bakterien zunächst adsorbiert. Danach beginnen biochemische Abbauvorgänge. Das aus dem Tropfkörper bzw. aus dem Belebungsbecken ablaufende Wasser wird in ein Nachklärbecken geleitet. Hier können sich die durch die Adsorptionsvorgänge neugebildeten, mehr oder weniger stark mineralisierten Schlammflocken absetzen. Gleichzeitig werden auch die ihnen anhaftenden Bakterien aus dem überstehenden Wasser entfernt. Dieses ist nun weitgehend von organischen Substanzen gereinigt und bietet den Bakterienmassen keine ausreichenden Lebensbedingungen mehr, so daß im Kläranlagenablauf auch die Keimzahlen wesentlich reduziert sind. Das von der Kläranlage in den Vorfluter ablaufende Wasser soll einen BSB_5 von höchstens 25 mg/l haben; d.h., der biochemische Sauerstoffbedarf von 1 Liter dieses gereinigten Abwassers soll in 5 Tagen nicht über 25 mg Sauerstoff betragen.

Der Reinigungseffekt einer Kläranlage wird ausgedrückt durch die Abnahme der organischen Anfangsvermutzung in Prozent; ein 95 %iger Reinigungseffekt liegt bei einem normalen häuslichen Abwasser von z. B. 400 mg biochemischem Sauerstoffbedarf pro Liter dann vor, wenn dieses Abwasser nach der Reinigung auf der Kläranlage noch einen BSB_5 von 20 mg/l besitzt.

Bei höheren Schmutzkonzentrationen kann bei gleich gutem Reinigungsgrad die erwähnte Mindestablaufqualität nur durch nachgeschaltete biologische Stufen erreicht werden. Auch wiederholte Beschickung der biologischen Reinigungsstufe mit bereits geklärtem Abwasser führt zu einer Erhöhung des Reinigungseffektes. In einer Kläranlage wird also nicht, wie volkstümlich oft vermutet, die mechanische Entschlammung und die Abtötung der Bakterien erstrebt, sondern es wird im Gegenteil zunächst versucht, optimale Lebensbedingungen für sie zu schaffen und sie als "Arbeitsbakterien" für den Abbauprozess nutzbar zu machen.

B. Mechanisch wirksamer Teil

Das der Kläranlage zufließende Rohabwasser wird in mehreren Stufen zuerst mechanisch geklärt. Die im Abwasser mitgeführten sperrigen Bestandteile wie Äste, Lumpen, Tierkadaver u. a., werden von einem Grobrechen aufgefangen und bei kleinen Anlagen von Hand, bei großen maschinell entfernt. Im Sandfang, der als Lang- oder Rundsandfang ausgebildet sein kann, wird die Fließgeschwindigkeit des Abwassers durch Querschnittsvergrößerung des Kanalbettes bzw. durch Strudelbildung auf 0,3 m/sek. erniedrigt. Hierdurch wird die Sedimentation von spezifisch schweren Bestandteilen, wie Sand und Erde ermöglicht.

Erst durch die weitere Drosselung der Strömungsgeschwindigkeit in flach gestreckten, meist rechteckigen Absetzbecken können die mitgeführten organischen Schwebestoffe sedimentieren. Der sich am Beckenboden absetzende Schlamm wird später in die Faultürme zur Ausfäulung gepumpt.

Weiterhin ist die Zurückhaltung von Ölen und Fetten erforderlich. Sie würden durch Häutchenbildung auf dem Tropfkörpermaterial und den Schlammflocken den Sauerstoffaustausch in der biologischen Nachklärung vermindern. In Stillwasserbecken können die Öl- und Fettbestandteile nach oben abschwimmen und abgeschöpft werden. Im emulgierten Zustand werden sie in belüfteten Ölfängern abgeschieden. Erst das auf diese Weise "vollmechanisch" vorgeklärte Abwasser darf der biologischen Nachreinigung zugeleitet werden.

C. Biologisch wirksamer Teil

Im biologischen Teil von Kläranlagen unterscheidet man Tropfkörper und Belebungsbecken (Oxydation) und Faultürme (Reduktion). Die oxydativen Vorgänge betreffen den Abbau des biologisch verschmutzten Abwassers nach der mechanischen Entschlammung. Die reduktiven Vorgänge betreffen den Abbau des Schlammes. Da sich die experimentellen Versuche nur auf die biologische Nachreinigung des mechanisch vorgereinigten Abwassers beziehen, werden die Faulungsanlagen hier nicht abgehandelt.

1. Tropfkörper

Tropfkörper bestehen aus größeren Mengen übereinandergeschichteter Brocken, zum Beispiel aus Koks, Hochofenschlacke, Ziegelsteinen, Kalksteinen oder Lavafilterschlacke. Die Höhe beträgt durchschnittlich 2 - 3 m. Die Anordnung der Brocken ist so gewählt, daß genügend Luftzufuhr durch Kamine möglich ist. Bei der Beschickung des Tropfkörpers kommt es auf möglichst gleichmäßige Verteilung des Abwassers über das gesamte Brockenmaterial an. Günstig ist die Berieselung mit Drehsprengern. Die Abwassertropfen, die von Stein zu Stein fallen oder rieseln, nehmen auf diese Weise genügend Sauerstoff auf. Nach einer Einarbeitungszeit von etwa 14 Tagen werden die Brocken, ähnlich wie in einem natürlichen Gewässer, von einer schleimigen Schicht, dem sogenannten "biologischen Rasen", überzogen. Die hier unter optimalen Bedingungen lebenden Bakterien, Pilze und andere Mikroorganismen nehmen die im durchtropfenden Abwasser mitgeführten gelösten und ungelösten organischen Bestandteile auf und bauen sie ab. Entsprechend der Durchflußgeschwindigkeit des Abwassers steht ihnen dazu mehr oder weniger Zeit zur Verfügung. So unterscheidet man zwischen schwachbelasteten (schlammhaltigen) und hochbelasteten (schlammfreien) Tropfkörpern, auch Spül- oder Hochleistungstropfkörper genannt.

In den schwachbelasteten Tropfkörpern ist die Spülwirkung gering. Die durch Adsorption der Schmutzstoffe entstehenden Schlammflocken werden somit nicht aus dem Tropfkörper herausgeschwemmt, sondern können weitgehend mineralisiert werden. Dieser kaum noch fäulnisfähige Schlamm kann durch eine anschließende starke Abwasserbeschickung aus dem Tropfkörper heraus in das Nachklärbecken gespült werden.

Im hochbelasteten Tropfkörper herrscht eine permanente Spülwirkung. Die durch Adsorption entstehenden Schlammflocken können aus diesem Grunde nicht im Innern des Tropfkörpers vollständig abgebaut werden, da sie durch den Spülstrom ständig in das Nachklärbecken ausgeschwemmt werden. Aus diesem Grunde ist der aus dem Spültropfkörper ausgespülte Schlamm noch wasserreich und stark fäulnisfähig. Der sich im Nachklärbecken absetzende Schlamm wird ebenso wie der Schlamm aus der mechanischen Vorklärung in die Faultürme abgepumpt.

Die Reinigungswirkung eines Tropfkörpers, einschließlich Nachklärbecken, beträgt bei 20°C Betriebstemperatur etwa 90 % (bezogen auf organische Schmutzstoffe). Sinkt die Temperatur auf 10°C ab, so wird (33) eine Reinigung von nur 62 % erreicht.

"Die Wirkung des Tropfkörpers beruht auf der Ausflockung

und Adsorption der kolloidal im Abwasser dispergierten Teilchen, auf dem Abbau der fäulnisfähigen Substanz und auf der Nitrifikation." (6). Hier spielen unter den Mikroorganismen die Bakterien die größte Rolle. Nach Liebmann (26) herrschen in den oberen Tropfkörperschichten mehr polysaprobe, in den unteren mehr α - und β -mesosaprobe Organismenformen vor. Entsprechend dieser vertikalen Organismenverteilung verbessert sich die Wasserqualität von oben nach unten.

Das aus dem Tropfkörper abfließende Wasser kann auf verschiedenen Wegen weitergeleitet werden. U.a. ist die Passage eines Nachklärbeckens mit Abfluß in einen Vorfluter möglich oder aber auch das Rückpumpen und die wiederholte Passage des Tropfkörpers zur Verdünnung konzentrierten Abwassers und zur Erhöhung der Spülwirkung.

2. Das Belebungsverfahren

Auch im Belebungsverfahren wird der Abbau der organischen Substanz über eine Vermehrung der Mikroorganismen durch größere aktive Sauerstoffzufuhr erstrebt. Die Sauerstoffanreicherung im Abwasser wird dabei im Belebungsverfahren durch Belüftungsbecken erreicht. Die biologischen Abbauprozesse laufen in den sich bildenden Schlammflocken mittels der ihnen anhaftenden Mikroorganismen ab. Durch die

verstärkte künstliche Luftzufuhr ist es möglich, daß die Schlammflocke im Belebungsbecken sehr stark mit Mikroorganismen besiedelt wird. Indem man das Wasser fortwährend in stärkerer Bewegung hält, wird ein hohes Sauerstoffkonzentrationsgefälle vom Abwasser zur Oberfläche der Belebtschlammflocke erreicht. Gleichzeitig werden die Flocken so in der Schwebe gehalten. Die Beschickung des Belebungsbeckens darf nur mit vollmechanisch gereinigtem Abwasser erfolgen. Auch hier müssen, zur Vermeidung von Ölfilmbildung auf den Schlammflocken, Öle und Fette sorgfältig entfernt sein (37).

Für das Belebungsverfahren kommen prinzipiell drei Belüftungsarten in Betracht:

1. Die Oberflächenbelüftung
2. Das Druckluftverfahren
3. Kombinierte Verfahren

Bei der Oberflächenbelüftung wird die Luft durch Walzenbürsten o.ä. in das Wasser eingeschlagen. Auf diese Weise wird neben der Sauerstoffzufuhr gleichzeitig die nötige Turbulenz des Wassers erreicht. Im allgemeinen wird diese Methode im sogenannten Oxydationsgraben für kleinere Gemeinden angewendet (Prinzip Pasveer).

Beim Druckluftverfahren wird die Luft vom Beckenboden her eingepreßt. Durch die Energie der aufsteigenden Luft-

blasen kommt es zu einer kräftigen Umwälzbewegung des Abwassers. Um ein gutes Arbeiten der Mikroorganismen erreichen zu können, muß der Sauerstoffgehalt im ganzen Becken etwa 1 - 1,5 mg/l betragen (40a).

Rührwerke mit Zusatzluft werden als kombinierte Belüftungsverfahren bezeichnet. Durch die Rührwerkbewegung werden die Luftblasen aus ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt und müssen damit einen viel längeren Weg durch das Abwasser zurücklegen. Hierdurch wird die Belüftung verbessert, und Luft- und Kraftbedarf bleiben geringer als beim einfachen Druckluftverfahren.

Die drei soeben genannten Belüftungsarten können wechselndem Sauerstoffbedarf bei unterschiedlicher Abwasserschmutzkonzentration angepaßt werden, indem entweder Drehzahl und Eintauchtiefe der Walzenbürsten oder die Menge der eingeblasenen Luft variiert werden.

Das Abwasserschlammgemisch wird nach einer Verweildauer von einigen Stunden im Belüftungsbecken in ein Nachklärbecken geleitet. Hier können sich die bakterienhaltigen Schlammflocken am Boden absetzen. Das überstehende Wasser ist weitgehend gereinigt und kann entweder die Kläranlage verlassen oder zur wiederholten Reinigung ein weiteres Belüftungs- oder Tropfkörperverfahren passieren. Der abgesetzte Schlamm wird zum großen Teil (etwa 30 % des

Abwasservolumens) wieder in das Belüftungsbecken zurückgepumpt, um das neuankommende mechanisch gereinigte Rohabwasser mit Bakterien zu aktivieren ("anzuimpfen"). Da die Bakterien dem Schlamm anhaften, spricht man von "belebtem Schlamm". Die Besiedlung der Schlammflocken erfolgt hauptsächlich durch Streptokokken und Colibakterien (11). Bei der Flockenbildung spielt die elektrische Ladung eine wesentliche Rolle. Zur Erzielung einer ausreichenden Absetzgeschwindigkeit der Mikroorganismen ist ihre Bindung an eine Flocke notwendig, da die Siedimentierbarkeit mit steigender Teilchengröße zunimmt. Bei ausbleibender Bindung der Bakterien an die Schlammflocken besteht die Gefahr, daß große Bakterienmengen den Überlauf des Nachklärbeckens passieren. Eine Verarmung des Belebtschlammes an Mikroorganismen und eine Belastungszunahme des Vorfluters wären die Folgen.

Die Organismen der Schlammflocken vertragen den Durchfluß industrieller Abwässer und pH-Wertveränderungen am besten, wenn diese Belastungen nicht stoßweise erfolgen. An allmähliche Konzentrationssteigerungen eines bakteriziden Giftes können sie sich in gewissen Grenzen gewöhnen (13). Nach längerer Eingewöhnungszeit kann zum Beispiel die dreifache Menge des Anfangsgehaltes an Kupfersulfat verarbeitet werden (15).

IV. Toxizität von Schwermetallionen

Die toxische Wirkung von Schwermetallionen auf Wasserorganismen ist grundsätzlich bekannt (19, 29, 36). Entsprechende Untersuchungsergebnisse liegen für Fische vor (26); daneben wurde aber auch die toxische Wirkung auf den belebten Schlamm in Kläranlagen festgestellt (3).

Da Schwermetallionen, wie zum Beispiel Kupfer- und Zinkionen, in leicht alkalischem Milieu zum großen Teil in der Vorklärung ausfallen, belasten sie hauptsächlich die Schlammausfäulung (16). Sie reichern sich aber auch in der biologischen **A b w a s s e r** reinigungsstufe stark an (38). Eine Ausnahme hierzu bildet zum Beispiel das im Kaliumchromat vorliegende Chromat bzw. Dichromat. Die leichte Löslichkeit des Kaliumchromats wird durch pH-Wertveränderungen kaum beeinflusst; es kommt fast nur zu einer Verschiebung des Dissoziationsverhältnisses zwischen Chromat- (in basischem Milieu) und Dichromationen (in saurem Milieu). Da somit die Ausfällung des sechswertigen Chroms im Absetzbecken gering ist, sind die biologischen Abwasserreinigungsstufen seiner Wirkung voll ausgesetzt (7).

Die toxische Wirkung der Schwermetallsalze ist vor allem auf die spezifische Wirkung des freigelösten Schwermetallions zurückzuführen (9). Daneben wird die Giftwirkung noch

durch die Ladungsgröße, den Leitfähigkeitskoeffizienten und durch die auf Grund der Hydrolyse hervorgerufene pH-Werterniedrigung beeinflusst. Mit fallendem pH-Wert nimmt die Dissoziation und damit auch die Toxizität der Schwermetallsalze zu. In der Abb.1 werden diese Dissoziationsverhältnisse von Zink- und Kupfersulfat in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten quantitativ dargestellt. Man sieht, daß der Einfluß des pH-Wertes, der bei normalem Abwasser von pH 6,0 - 8,5 schwanken kann, für die Toxizität der Zink- und Kupferionen von großer Bedeutung ist.

Sekundär ist die toxische Wirkung von Schwermetallionen noch von der Abwasserkonzentration abhängig. Bei konstantem Schwermetallionengehalt wird die Toxizität durch Abwasserverdünnung in gleichem Maße heraufgesetzt (14).

Nach Barth et al. (2) wird die Konzentration von gelösten und ungelösten Schwermetallen in einem nicht näher definierten amerikanischen häuslichen Abwasser durch eine Sedimentationszeit von 72 Minuten folgendermaßen beeinflusst:

Metall	Zusatz von gelöstem Metall zum Abwasser mg/l	Metallkonzentration im mechanisch gereinigten Abwasser	
		Gesamt mg/l	Gelöst mg/l
Kupfer	10	9	3
Zink	10	9	0,6
Chrom (VI)	50	47	38

Tabelle 1: Beeinflussung der Konzentration und Ionisation von Schwermetallsalzen im Abwasser durch die mechanische Abwasserreinigung.

Die Ausfällung von Kupfer und Zink aus dem Abwasser, z. B. in Form von Hydroxid, dürfte zum großen Teil durch Komplexbildung zwischen Schwermetallionen und organischer Substanz eingeschränkt werden. Die Folge davon ist, daß die komplex gebundenen Schwermetallionen ihre Giftwirkung erst nach Zerstörung des Komplexes durch die mikrobiellen Enzyme entfalten können.

Durch die allmähliche Steigerung der Giftzufuhr zum Abwasser besteht die Möglichkeit, daß durch Adaptation, Selektion und Mutation der Bakterien die Erträglichkeitsgrenze für entsprechende Giftstoffe heraufgesetzt werden kann. Dies gilt jedoch hauptsächlich nur für organische Giftstoffe (28).

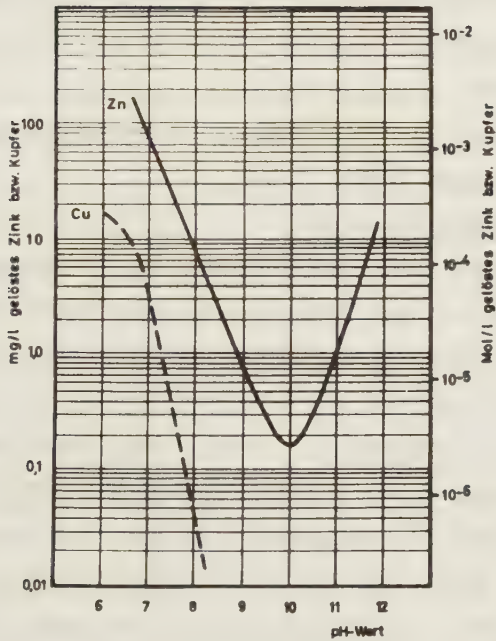


Abb. 1: Löslichkeit des Zinks bzw. Kupfers bei Fällung aus sulfathaltiger Lösung mit Natronlauge.

(leicht umgestaltet aus „Wässern
Luft und Betrieb“, Nr 5/1965)

Nach Hartinger, L. (12)

V. Methoden zur Messung des Abwasserabbaues

Zur Feststellung der mikrobiellen Aktivität im Abwasser und der Kläranlagenbelastung lassen sich folgende Methoden verwenden:

A. Die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach Warburg (BSBw)

1. Die Warburg-Apparatur

Die Warburg-Apparatur besteht aus einem Thermostatenbad, einer Schüttelanlage, Doppelkapillarmanometern und Reaktionsgefäßen. Das Thermostatenbad des Modells "SL 85" der Firma Braun (4), faßt in einer rechteckigen gut wärmeisolierten Kupferwanne 35 l Wasser. Die Temperaturregelanlage besteht aus einem verstellbaren Kontaktthermometer und einem Doppeltransistor-Relais. Das Thermostatenwasser wird durch eine Kreislumpumpe etwa einmal in der Minute umgewälzt. Dadurch wird die Ausbildung von Temperaturfeldern vermieden. Die Temperaturkonstanz des gesamten Thermostatenbades ist besser als $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Die Temperaturunterschiede zwischen den Reaktionsgefäßen im Thermostatenbad sind kleiner als $0,005^{\circ}\text{C}$ und beeinflussen die Messungen in keiner Weise. Versuchstemperaturen unter Zimmertemperatur lassen sich durch Einschalten der Mantelkühlung (z. B. mit Leitungswasser) erzielen. Die Doppelkapillarmanometer sind auf Spannleisten montiert. An diesen sind die Anschlüsse zur Verbindung mit den Mitnehmerstücken der Schüttelanlage befestigt. Die Manometer

sind so konstruiert, daß sie die Messung geringster Druckänderungen innerhalb der Reaktionsgefäße gestatten.

Als Reaktionsgefäße kommen hauptsächlich Spezialgefäße mit 13 ml oder 125 ml Inhalt in Frage. Sie enthalten alle ein etwa 2 ml fassendes Zentralgefäß. Die Zentralgefäße dienen zur Aufnahme von Substanzen, die mit dem Reaktionsgemisch selbst nicht in Berührung kommen sollen. Von den kleinen Gefäßen können 14, von den großen aus räumlichen Gründen nur 7 in dem Thermostatenbad untergebracht werden.

Die Doppelkapillarmanometer werden mit ihren Spannleisten so auf die Mitnehmerstücke der Schütteleinrichtung aufgesteckt, daß die jeweils an dem einen Kapillarenende luftdicht angeschlossenen Reaktionsgefäße völlig in das Wasserbad eintauchen. Die oszillierende Drehbewegung der Mitnehmerstücke überträgt sich so über das Doppelkapillarmanometer auf die Reaktionsgefäße.

Die ermittelten Meßdaten können durch die automatische Registrieranlage vom Typ "Longator" der Firma Braun kontinuierlich in Form von Kurven aufgezeichnet werden. Durch diese automatische Registrierung wird die Aussagemöglichkeit der Warburgtechnik zusätzlich verbessert.

2. Die Warburg-Technik

Maßzahl für den Grad der biologisch abbaubaren Abwasserverschmutzung ist der Sauerstoffbedarf von Abwasserbakterien (BSB), der als O_2 -Verbrauch in mg/l meßbar ist. Bei den Abbauvorgängen wird fast ausschließlich Sauerstoff verbraucht und Kohlendioxid abgegeben (24). In den Gefäßen des Warburg-Apparates spielen sich diese Vorgänge bei konstantem Volumen der Reaktionsgefäßatmosphäre ab. Das Kohlendioxid wird durch die im Zentralgefäß befindliche 20 %-ige Kalilauge sofort absorbiert. Bei konstanter Versuchstemperatur und konstantem Luftdruck der äußeren Atmosphäre sind die auftretenden Druckänderungen nur auf den Sauerstoffverbrauch zurückzuführen. Um aber den tatsächlichen Sauerstoffbedarf, d.h., die maximal mögliche Bakterienaktivität zu messen und nicht nur einen zufällig sich ergebenden Sauerstoffverbrauch, muß das Sauerstoffangebot den Verbrauch durch die Bakterien stets decken können. Für die ausreichende Sauerstoffzufuhr aus der Reaktionsgefäßatmosphäre sorgt die durch die Schüttelbewegung erzeugte Turbulenz der Reaktionsflüssigkeit. Durch diese ausreichende Sauerstoffzufuhr wird vor allem die Verwendung unverdünnter Abwasserproben für die Versuche möglich.

Mittels der Gasgesetze und der gemessenen Druckänderungen läßt sich die verbrauchte Sauerstoffmenge in Dimensionen

von Mikrolitern bzw. mg O_2 /l Abwasser leicht errechnen. Die Druckänderungen werden entscheidend von der Gefäßgröße beeinflusst. Da die Gefäßvolumina unterschiedlich groß sind, muß für jedes Gefäß eine Konstante gesondert ermittelt werden. Die Berechnung dieser Konstanten erfolgt unter Berücksichtigung der Volumina der Gefäßsysteme, der Volumina der Reaktionsflüssigkeit und der Kalilauge, der Reaktionstemperatur und des zugehörigen Wasserdampfdruckes, sowie des spezifischen Gewichtes der Manometersperrflüssigkeit (hier: Lithiumnitrat) und erfolgt nach folgender Formel:

$$k_{O_2} = \frac{V_G \cdot \frac{273}{T} + V_f \cdot \mathcal{L}}{P_o}$$

k_{O_2} = Gefäßkonstante

V_G = Gasvolumen im Reaktionsgefäß in μl

V_f = Flüssigkeitsvolumen im Reaktionsgefäß in μl

P_o = Normaldruck = 760 mm Hg, gemessen in mm Flüssigkeitssäule einer bestimmten Lithiumnitratlösung.

$\mathcal{L}$ = Bunsenscher Absorptionskoeffizient in ml Gas/ml Flüssigkeit.

T = Versuchstemperatur in $^{\circ}K$.

Die durch den Sauerstoffverbrauch gemessenen Druckänderungen im Reaktionsgefäß können aber auch sehr störend von atmosphärischen Druckschwankungen überlagert werden, da

ein Sperrflüssigkeitsmeniskus direkt mit der Außenluft korrespondiert. Mit Hilfe eines Thermobarometers können diese störenden Einflüsse erfaßt und zur Korrektur herangezogen werden. Das Thermobarometer unterscheidet sich von den anderen Reaktionsgefäßsystemen nur darin, daß es an Stelle der Abwasserprobe destilliertes Wasser enthält. Bei Handablesung müssen die Werte der Reaktionsgefäße um die Größe des Thermobarometerwertes korrigiert werden. Bei der automatischen Registrierung erfolgt diese Korrektur auf mechanischem Wege kontinuierlich. Durch die Thermobarometerkorrektur können gleichzeitig Störungen ausgeglichen werden, die durch Temperaturschwankungen in einem nicht exakt arbeitenden Thermostatenbad hervorgerufen werden. Der Sauerstoffverbrauch wird durch Multiplikation der Gefäßsystemkonstanten mit den luftdruckkorrigierten Druckwerten errechnet:

$$\mu\text{l O}_2 = k_{\text{O}_2} \cdot h \qquad \text{BSBW} = \frac{k_{\text{O}_2} \cdot h \cdot 1,43}{a} \quad \text{mg/l}$$

k_{O_2} = Gefäßkonstante

h = mm Manometersäule

a = ml Abwasser im Reaktionsgefäß

Unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die toxische Wirkung von Schwermetallionen mit der Höhe des pH-Wertes ändert, muß auf die pH-Wertverschiebung in der Reaktionsflüssigkeit, bedingt durch die Warburg-Technik,

hingewiesen werden. Unabhängig davon, ob der AusgangspH-Wert 6,0, 7,3 oder 8,5 beträgt, stellen sich nach 24-stündiger Versuchsdauer regelmäßig pH-Werte zwischen 8,7 - 9,1 ein. Jaegers und Niemitz (18) berichten von einer pH-Werterhöhung um 1 Einheit auf pH 8,5 - 9,0. Sie erklären diese Verschiebung als Folge der Kohlendioxidabsorption durch die Kalilauge im Zentralgefäß. Hierdurch würde der Partialdruck des Kohlendioxids in der Gefäßatmosphäre ständig auf Null gehalten. Dem Massenwirkungsgesetz folgend diffundiere, durch die Schüttelbewegung der Gefäße beschleunigt, dauernd Kohlendioxid aus der Reaktionsflüssigkeit heraus, sodaß diese an sauren Valenzen verarme und der pH-Wert ansteige.

B. Volumetrische BSB-Messung (27)

Bei dieser Methode zeigt sich der Sauerstoffverbrauch durch Druckabfall in einem von Liebmann entwickelten und als "Sapromat" bezeichneten Gefäßsystem an. Mittels elektrischer Schaltungen wird durch Elektrolysezellen Sauerstoff nach Bedarf bis zum Druckausgleich produziert und die Menge als Verbrauch registriert.

C. Die Messung des biochemischen Sauerstoffbedarfs
in fünf Tagen (BSB₅)

Hierbei wird zunächst das Abwasser mit sauerstoffhaltigem Leitungswasser in einer Verdünnungsreihe verschieden^fstark verdünnt und im Dunkeln unter Luftabschluß fünf Tage aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Sauerstoffgehalt der Proben gemessen und von dem anfangs vorliegenden Sauerstoffgehalt subtrahiert. Die Differenz zeigt die Sauerstoffmenge an, die durch die Mikroorganismen innerhalb dieser 5 Tage verbraucht worden ist.

D. Die Kaliumpermanganat-Titration am Anfang und am
Ende des Abwasserabbaues

Mit der Kaliumpermanganat-Titration kann man die gesamte oxydable Substanz in einer bestimmten Abwassermenge messen und damit auch indirekt auf die Größe der organischen Verschmutzung schließen. Durch die Abbautätigkeit der Mikroorganismen wird eine mehr oder weniger große Menge dieser organischen Substanzen enzymatisch oxydiert; die Abwasserschmutzmenge wird also geringer. Diesen Abbau kann man durch eine zweite Kaliumpermanganat-Titration quantitativ bestimmen. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Titration gibt die Menge der organischen Substanz an, die während der Abbauzeit durch die Bakte-

rien oxydiert worden ist. Die Größe dieser Differenz gibt Aufschluß über die Aktivität der Mikroorganismen.

E. Der Einwohnergleichwert

Eine weitere Möglichkeit, die Abwasserverschmutzung und damit die Belastung einer Kläranlage auszudrücken, ist die Angabe des Einwohnergleichwertes (EGW). Ein EGW entspricht der durchschnittlichen Abwasser- und Schmutzmenge, die von einem Einwohner pro Tag der Kanalisation zugeführt wird. Nach der Definition von Imhoff (17) beläuft sich der Einwohnergleichwert auf 150 l Abwasser bzw. 54 g BSB₅ bzw. 79 g Feststoffe je Einwohner und Tag.

VI. Eigene Versuche

A. Theoretische Grundlagen der Versuchsanordnung

Durch die hier verwendete Versuchsanordnung sollen die Bedingungen in einer mechanisch und biologisch arbeitenden Kläranlage weitgehend erfüllt werden. Alle Stufen der mechanischen Vorreinigung werden durch eine 90 Minuten dauernde Sedimentation der Abwasserschmutzstoffe im Becherglas erreicht. Gleichzeitig scheiden sich in dieser Zeit auch Fette und Öle an der Flüssigkeitsoberfläche ab. Aus diesem Grund werden die für die Warburg-Gefäße bestimmten Reaktionsmengen etwa 1 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mit einer Pipette entnommen. Die Qualität entspricht der eines vollmechanisch gereinigten Abwassers. Für das Experiment erübrigt sich die mechanische Entschlammung in S t u f e n ; sie ist nur aus technischen Gründen für die Kläranlage notwendig. Die betreffenden Schwermetallionen werden dem Rohabwasser v o r der Sedimentation quantitativ zugegeben. Somit wird den natürlichen Verhältnissen, hinsichtlich Konzentrations- und Wirkungsveränderung der Schwermetallionen in der mechanischen R e i n i g u n g s s t u f e , Rechnung getragen.

Im Warburg-Apparat wird das Prinzip der beschleunigten Selbstreinigung erfüllt. Der Sauerstoff wird teilweise wie im Belüftungsbecken durch Turbulenz, teilweise aber

auch wie im Tropfkörper durch ständig sich wiederholende Benetzung der Gefäßwand zugeführt. "Die Zahl der anfangs vorhandenen Bakterien hat keinen entscheidenden Einfluß, da sich die Mikroorganismen bald in Art und Zahl optimal den Anforderungen des Abwassers entsprechend entwickelt haben ..." (35). Diese Entwicklung findet bei der Direktmethode nach Warburg schon in den ersten Stunden statt (40 b). Deshalb ist der biologische Rasen bzw. die Aktivierung mit belebtem Schlamm für die einsetzenden Abbauvorgänge nur von geringer Bedeutung. Im Gegensatz zur BSB₅-Messung gestattet die Warburg-Methode die Messung des Sauerstoffverbrauchs von konzentriertem Abwasser. Damit entfallen bei Abwasserproben mit toxischen Substanzen Untersuchungsfehler, die bei der Verdünnungsmethode durch Verzerrung der Abbauwerte eintreten können.

Durch die 24-stündige Abbaupzeit im Warburg-Gefäß wird nicht nur das Abwasser selbst biologisch gereinigt, sondern auch der Schlamm weitgehend mineralisiert. In dieser Hinsicht wird der Reinigungseffekt eines schwachbelasteten Tropfkörpers erreicht. Mit fortschreitender Reinigung der Abwasserprobe während des Experimentes kann damit gerechnet werden, daß die für mindere Wassergüteklassen charakteristischen Keime in ihrer Zahl zurückgehen und die Vertreter besserer Wassergüteklassen häufiger werden. Es entsteht demnach eine Verschiebung in der Zusammensetzung der Bakterienflora der Abwasserprobe, die sich entsprechend der Geschwindigkeit des biochemischen Abbaues ändert.

In der Versuchsdurchführung nach der Warburg-Methode wird nur mit originärem Abwasser gearbeitet, d. h. es wird während des Versuchsablaufes kein frisches Abwasser und damit auch keine neue Bakterienflora zugeführt.

Im Tropfkörper laufen analoge Vorgänge ab. Jedoch ist hier die Zusammensetzung der Bakteriengemeinschaft nicht zeitlich, sondern räumlich - vertikal - gestaffelt. Man kann sich die Analogie dadurch deutlich machen, indem man eine kleine Abwassermenge auf ihrem Weg über das Brockenmaterial des Tropfkörpers verfolgt. Mit zunehmender Tropfkörperschichttiefe kommt sie kontinuierlich hintereinander mit den verschiedenartig zusammengesetzten Bakteriengemeinschaften in Kontakt.

Wie Vorversuche zeigten, unterscheidet sich der Reinigungsgrad einer experimentell nachgeahmten biologischen Reinigungsstufe kaum von dem in Kläranlagen, wenn während des Versuchs eine Temperatur von 20 °C und eine Schüttelfrequenz von 80 Schwingungen pro Minute bei einer Amplitude von 5 cm eingestellt ist. Durch die hiermit erzeugte Turbulenz der Abwasserproben ist die Sauerstoffzufuhr für die Bakterien etwa genau so groß wie im biologischen Teil von Kläranlagen. Die gute Übereinstimmung der Reinigungsgrade zeigt Tabelle 2:

Biologische Reinigungsart	Abwasser-konz.	Schmutz-abnahme	Reinigungsgrad (bez.auf die organische Verschmutzung)
Kläranlage	mittel	31 Gew.-%	ca. 90 %
Experiment	dick	38 %	ca. 100 %
	dünn	28 %	ca. 80 %

Tabelle 2: Vergleich des experimentell erzielten biologischen Reinigungseffektes mit dem Reinigungsgrad in einer Kläranlage.

Die durch die Warburg-Technik selbst hervorgerufene pH-Werterhöhung des Abwassers nach 24 Stunden (vergl. S. 31) beeinflusst das Versuchsergebnis nicht. Für die Giftwirkung von Schwermetallionen auf Mikroorganismen ist nur der Ausgangs-pH-Wert des Abwassers entscheidend. Während der Sedimentationszeit von 90 Minuten Dauer wird er kaum, im Reaktionsgefäß selbst erst nach einigen Stunden verändert. Im allgemeinen ist nach den ersten 6 Stunden seit dem Giftkontakt der Mikroorganismen eine pH-Werterhöhung um $1/2$ Einheit eingetreten. Durch diese pH-Werterhöhungen während der Versuchsdauer trat jedoch in keinem Fall eine dafür charakteristische Änderung des Kurvenverlaufes ein.

Auch das für die Versuche benutzte Abwasser muß gewissen Vorstellungen entsprechen, damit konstante Bedingungen für das Experiment und Vergleichsmöglichkeiten mit ande-

ren Abwasserarten gegeben sind. Bei der Durchführung von Schwermetalltoxizitätsmessungen kommt nur häusliches oder städtisches Abwasser in Betracht, dessen Giftstoffkonzentrationen für die hier durchgeführten Versuche praktisch ohne Bedeutung sind. Das Gießener Abwasser entspricht dieser Forderung. Bei wiederholten Messungen der Schwermetallkonzentrationen im Abwassereinlauf der Kläranlage Gießen durch das Hygiene-Institut der Justus Liebig-Universität in Gießen wurden folgende Werte nicht überschritten: Fe^{+++} 0,5 mg/l, Zn^{++} 0,4 mg/l, Cu^{++} 0,07 mg/l; Cr und Ni waren nicht nachweisbar.

Weiterhin ist die Einhaltung konstanter Schmutzzusammensetzung des eingesetzten Abwassers erforderlich. Diese Bedingung wurde auf folgende Weise erfüllt:

- a) Die Entnahme der Abwasserproben aus dem Kläranlageneinlauf erfolgte jeweils zur selben Tageszeit.
- b) Die Einstellung der Abwasserschmutzkonzentration auf die benötigte Größe wurde durch entsprechende Verdünnung mit entchlortem, keimfreiem Leitungswasser erreicht. Zur Kontrolle wurde der Kaliumpermanganatverbrauch vor und nach der Abwasserverdünnung gemessen.

Demgegenüber wird von anderen Autoren (32) vorgeschlagen,

Untersuchungen über den bakteriellen Abwasserabbau und die Einwirkung störender Substanzen nur mit einem künstlich hergestellten Abwasser durchzuführen. Andere wiederum schlagen für derartige Versuche sogar eine bakterielle Differenzierung bzw. die Verwendung ganz bestimmter Bakterienarten vor. Diese Maßnahmen sind aber bei Berücksichtigung der genannten Möglichkeiten zur Abwasserstandardisierung nicht erforderlich.

Das Gießener Abwasser kann hinsichtlich seiner Schmutzzusammensetzung als ein typisch deutsches, städtisches Abwasser angesehen werden. Dies läßt eine große Anzahl von Vorversuchen erkennen, in denen die Reinigungsfähigkeit des Gießener Abwassers im Experiment mit der Reinigungsfähigkeit anderer städtischer Abwässer in Kläranlagen (34) verglichen wird. Die Tabelle 3 macht diese Verhältnisse für die mechanische und biologische Reinigungsstufe deutlich und zeigt die weitgehende Übereinstimmung der experimentell gewonnenen Werte mit den Literaturangaben.

Als mögliche Bezugsgröße zur Feststellung des experimentellen Reinigungsgrades wurde der Kaliumpermanganatverbrauch vor und nach der mechanischen und biologischen Reinigung festgestellt. Der Kaliumpermanganatverbrauch

eines Abwassers gibt die Menge der gesamten oxydablen Substanz an und läßt damit auch auf die Konzentration der im Abwasser vorhandenen biologisch abbaubaren Schmutzstoffe schließen. Setzt man den Kaliumpermanganatverbrauch gleich 100 %, so kann man anhand der Kaliumpermanganatverbrauchsdifferenzen leicht auf die Schmutzabnahme in Prozent pro Reinigungsstufe schließen. Der Reinigungsgrad im Experiment wurde für dickes Abwasser (700 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch) und für dünnes Abwasser (200 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch) ermittelt. Die Literaturangaben beziehen sich auf ein Abwasser von etwa 450 - 500 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch, wobei die Schmutzkonzentrationen in Gewichtsprozent angegeben sind. Die prozentualen Werte der experimentell ermittelten biologischen Reinigung und der Restverschmutzung stimmen mit dem Literaturwert für Kläranlagen weitgehend überein. Für die mechanische Klärung fällt der experimentelle Wert zu gering aus, was lediglich auf die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden zurückzuführen ist. Die in der Literatur angegebenen Reinigungswerte beziehen sich auf die Schmutzabnahme in Gewichtsprozent; die Kaliumpermanganat-Titration erfaßt jedoch nur die oxydablen Substanzen und berücksichtigt nicht die zum größten Teil während der mechanischen Klärung ausfallenden, nichtoxydablen Substanzen (wie z. B. Sand und Erde).

Experiment	Klärwasser-Verbrauch	Verschmutzung	Schmutzabnahme je Reinigungsstufe
Experiment	Rohwasser (dick) nach Sedimentation + nach Färbung-Vers.	100 %	---
		74 %	26 %
		36 %	38 %
Kläranlage	ca. 450-500 mg/l	Restverschmutzung:	36 %
		100 %	---
		69 % 37 %	31 Gew.-% 32 Gew.-%
Experiment	Rohwasser (dünn) nach Sedimentation + nach Färbung-Versuch	Restverschmutzung:	37 Gew.-%
		100 %	---
		75 % 47 %	25 % 28 %
		Restverschmutzung:	47 %

Tabelle 3: Vergleich der experimentell erreichten Abbauleistung mit dem Abbau in einer Kläranlage.

B. Praktische Durchführung der Versuche

Die Versuche werden in zwei Gruppen durchgeführt. Die Messung der BSBw-Werte erfolgt in

Gruppe I: nach Zugabe je einer Schwermetallionenart und in

Gruppe II: nach Zugabe der drei Metallionenarten in den vier möglichen Kombinationen zu den Abwasserproben.

Mit dieser Versuchsanordnung kann festgestellt werden, ob sich die Giftwirkungen der einzelnen Metallionen in der Kombination aufheben, summieren oder potenzieren.

Das Rohabwasser, das jeweils um 10 Uhr dem Gießener Kläranlageneinlauf entnommen wird, hat einen Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 800 mg/l. Für die Versuchsreihe mit dickem Abwasser wird es auf einen Verbrauch von 700 mg KMnO_4 /l und für die mit dünnem Abwasser auf 200 mg KMnO_4 /l mit entchlortem Leitungswasser verdünnt.

Nach Empfehlung von Jaegers und Niemitz (18) werden große Reaktionsgefäße von 125 ml Inhalt benutzt, um eine exakte BSBw-Messung zu ermöglichen. Da die zur Verfügung stehende Warburg-Apparatur neben dem Thermobarometergefäß noch sechs der erwähnten großen Reaktionsgefäße aufnehmen kann, werden für jede Versuchsserie sechs Bechergläser

mit je 100 ml Rohabwasser gefüllt. Danach wird der Abwasser-pH-Wert mit der Glaselektrode auf pH 6,0, 7,3 bzw. 8,5 eingestellt, indem tropfenweise n/1 bzw. n/10 HCl oder NaOH einpipettiert wird. Der pH-Wert 7,3 stellt den für die Abbauleistung optimalen pH-Wert dar (8). Da der normale pH-Bereich häuslichen Abwassers zwischen pH 6,0 und 8,5 liegt, wurden beide Werte empirisch als Grenzwerte für häusliches Abwasser festgelegt.

In fünf dieser Bechergläser werden Schwermetallsalze in gelöster Form und in unterschiedlichen Konzentrationen einpipettiert. Ein Gefäß wird zur Repräsentation des optimalen Standardwertes nicht mit Schwermetallionen beschickt. Kupfer- und Zinkionen werden als Kupfer- bzw. Zinksulfat und Chrom als sechswertiges Chrom in Form von Kaliumchromat hinzugegeben. In einer Reihe von Vorversuchen wurde deutlich, daß das günstigste "Toxizitätsspektrum" in den Versuchen für Kupferionen in der Größenordnung von 1 - 20 mg/l in dickem Rohabwasser liegt und bei 1 - 9 mg/l in dünnem Rohabwasser. Die entsprechenden Werte sind für Zinkionen 5 - 80 mg/l bzw. 1 - 32 mg/l und für Chrom als Chromationen 10 - 200 mg/l in dickem und dünnem Rohabwasser. Zur sicheren Abmessung dieser Ionenmengen werden für jede Ionenart zwei verschiedene Lösungen angesetzt:

CuSO_4 -Lösung I: 1 ml enthält 1 mg Cu-Ionen

CuSO_4 -Lösung II: 1 ml enthält 2 mg Cu-Ionen

ZnSO_4 -Lösung I: 1 ml enthält 1 mg Zn-Ionen

ZnSO_4 -Lösung II: 1 ml enthält 10 mg Zn-Ionen

$\text{K}_2(\text{CrO}_4)$ -Lös. I: 1 ml enthält 1 mg Cr^{VI} -Ionen

$\text{K}_2(\text{CrO}_4)$ -Lös. II: 1 ml enthält 10 mg Cr^{VI} -Ionen

Zur Vermeidung von unerwünschten Verdünnungseffekten durch die Schwermetallsalzlösungen werden für niedrige Intoxikationen die schwachkonzentrierten Lösungen und für hohe Intoxikationen die starkkonzentrierten Lösungen verwendet. Die hierbei entstehenden geringen Differenzen der Flüssigkeitsmengen werden mit Leitungswasser ausgeglichen. Die leichte Verschiebung des Abwasser-pH-Wertes um wenige 1/10 Einheiten durch die Schwermetallsalzlösungen wird auf den Ausgangswert zurücktitriert. Nach der sich hieran anschließenden Sedimentationszeit von 90 Minuten Dauer werden mit der Pipette genau 10 ml des abgestandenen Abwassers etwa 1 cm unterhalb der Wasseroberfläche entnommen und in die Reaktionsgefäße eingebracht. Diese enthalten in ihrem Innern je einen kleinen separaten Behälter, das sogenannte Zentralgefäß, in dem sich zur Absorption des entstehenden Kohlendioxids 1 ml 20 %-iger Kalilauge befindet. Nach vorschriftsmäßiger Installation der Gefäße im Thermostatenbad des Warburg-Apparates stehen für den Temperatureausgleich 30 Minuten zur Verfügung. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Verbindung der Gefäßsystematmosphäre mit der Außenluft durch

Schließen der Manometerhähne unterbrochen und die 24-stündige Messung des Sauerstoffverbrauchs durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 20°C und die Schüttelfrequenz der Gefäße 80 Schwingungen pro Minute bei einer Amplitude von 5 cm.

Die erzielten Untersuchungsergebnisse sind in graphischen Darstellungen (Abb. 2 - 25) zusammengefaßt. Auf der Ordinate wird die Menge des in den einzelnen Versuchen gemessenen Sauerstoffverbrauchs in mg/l Abwasser, auf der Abszisse die Versuchsdauer aufgetragen.

Die dem Rohabwasser zugegebenen Ionenkonzentrationen werden ebenfalls in mg/l Abwasser angegeben; sie sind in den Abbildungen jeweils bei der zugehörigen BSBw-Kurve aufgeführt.

Als Standardabwasser wird ein Rohabwasser von pH 7,3 ohne Zusatz von Metallionen bezeichnet. Die mit ebenfalls giftfreien Abwasserproben von pH 6,0 bzw. 8,5 erzielten Abbauwerte stellen "Nullwerte" dar und sind in den Abbildungen mit "0 mg/l" bezeichnet.

Die BSBw-Werte in 24 Stunden sind in Prozent aufgeführt; sie beziehen sich auf das Standardabwasser, dessen Abbauwert mit 100 % angegeben wird. Die prozentualen Angaben der Nullwerte sind ebenfalls auf dieses Standardabwasser bezogen.

VII. Untersuchungsergebnisse

A. Allgemeines

Die kontinuierlich aufgezeichneten BSBw-Werte des Standardabwassers stellen leicht geschwungene "S"-förmige Kurven dar. Auf ein in den ersten 4 Stunden leicht ansteigendes Kurvenstück folgt über weitere 2 - 3 Stunden ein relativ steiler Abschnitt, dem sich dann bis zum Versuchsende ein zunehmend flacher verlaufender Kurventeil anschließt. Die Steigung der Kurve gibt die Größe des BSBw pro Zeiteinheit an. Je steiler die Kurve ansteigt, umso größer ist der BSBw pro Zeiteinheit und damit die momentane Abbaugeschwindigkeit. Für dickes Abwasser liegt die maximale Abbaugeschwindigkeit (BSBw max./h) zwischen der 4. und 6. Stunde, wobei der Sauerstoffbedarf etwa 20 mg O₂/l,h beträgt.

Dinnes Abwasser erreicht seinen maximalen Abbau zwischen der 3. und 5. Stunde mit etwa 4 mg O₂-Bedarf/l,h. Der BSBw-Wert in 24 Stunden (BSBw/24h) beträgt bei dickem Abwasser ca. 130 - 200 mg/l, bei dünnem Abwasser ca. 50 mg/l.

Die Kurven der Standardwerte (= Leerwerte bei pH 7,3) und der Nullwerte (= Leerwerte bei pH 6,0 bzw. 8,5) stimmen über die gesamte Versuchsdauer in den meisten Fällen fast vollständig überein. Die weitgehende Kongruenz

dieser Kurven besagt, daß eine pH-Wertänderung in den genannten Grenzen für unvergiftetes (= normales häusliches) Abwasser eine nur untergeordnete Rolle spielt.

B. Kupfer im Rohabwasser

Versuch 1 (Abh. 2, Tabelle 4):

Mit steigender Kupferionenkonzentration wird nicht nur der BSBw/24h geringer, sondern auch die maximale Abbau-geschwindigkeit niedriger; der Kurvenverlauf wird flacher. Gleichzeitig wird der Zeitpunkt der maximalen Abbaugeschwindigkeit in Richtung Versuchsende verschoben. Die Verzögerung kann so groß sein, daß die Phase des Abbaues nicht mehr innerhalb der Versuchsdauer von 24 Stunden liegt. Das ist im allgemeinen dann der Fall, wenn der BSBw/24h unter 30 % des Standardwertes liegt (z. B.: Reaktionsprobe Nr. 5: 16 %; Nr. 6: 12 %).

Als Ausdruck einer Hemmung der Keimvermehrung kann der Kurvenverlauf mehrere Stunden lang annähernd parallel zur Abszisse verlaufen. Der parallele Verlauf dauert um so länger an, je größer die Giftkonzentration im Abwasser gewesen ist (z. B. bei 5 mg Cu-Ionen/l: 2. - 7.h; 10 mg Cu-Ionen/l: 2.-12h; 20 mg Cu-Ionen/l: 2.-22.h).

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	—	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
in mg/l	0	1	5	10	15	20
BSBw/24h in % des Standards	100	97	57	42	16	12
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 4 (zu Versuch 1): Einwirkung verschieden großer Kupferionenmengen auf den biologischen Abbau eines mechanisch vorgereinigten dicken Abwassers mit einem pH-Wert von 7,3.

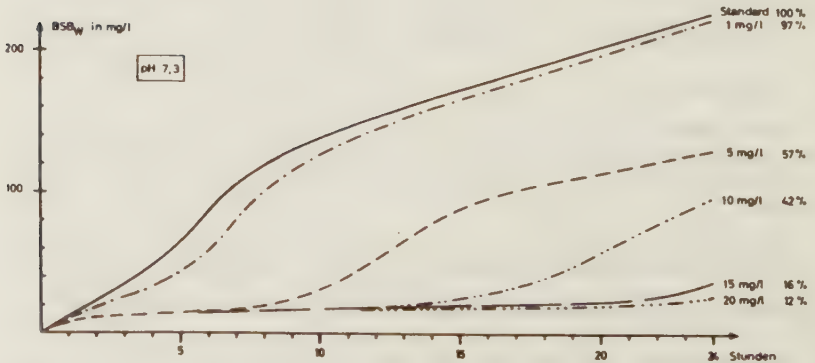


Abb. 2: Kupfer im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

Versuch 2 (Abb,3, Tabelle 5):

Die BSBw-Kurven des Abwassers von pH 7,3 und pH 8,5 zeigen nach Zugabe gleichgroßer Kupferionenmengen deutliche Unterschiede im Abbau. Diese treten besonders bei den höheren Kupferdosierungen hervor. Nach 24 Stunden beträgt bei Zugabe von 15 mg Cu/l der Abbau bei pH 7,3 nur 23 % und bei pH 8,5 nur 40 % des Standardabwassers ohne Kupferzugabe. Nach 17 Stunden Versuchsdauer zeigen beide Abwasserproben gleichhohe Abbauwerte; zuvor liegt der Abbau des alkalischen Abwassers sogar unter den Werten des neutralen Abwassers. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Versuchsanordnung mit 5 mg Cu/l vor.

Die geringere Dissoziation der Kupferionen im Abwasser von pH 8,5 gegenüber der in einem Abwasser von pH 7,3 hat eine geringere Toxizität zur Folge und dürfte für die höhere Abbauleistung im alkalischen Abwasser verantwortlich sein.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	---	Cu	Cu	Cu	Cu
in mg/l	0	0	5	5	15	15
BSBw/24h in % des Standards	100	98	57	52	40	23
pH-Wert	7,3	8,5	8,5	7,3	8,5	7,3
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 5 (zu Versuch 2):

Text zu Tabelle 5: Einwirkung verschieden großer Kupferionenmengen auf den biologischen Abbau eines mechanisch vorgereinigten dicken Abwassers mit pH-Werten von 7,3 und 8,5.

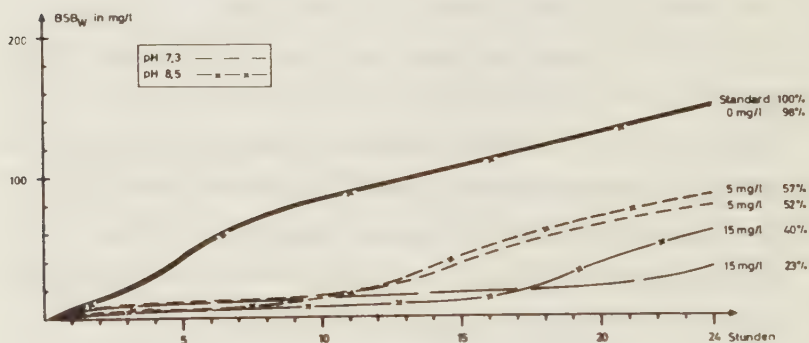


Abb. 3: Kupfer im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

Versuch 3 (Abb. 4, Tabelle 6):

Der Versuch 3 zeigt die Abbauverhältnisse bei pH 7,3 und 6,0. Hier sind mit steigender Kupferionenkonzentration größere BSB_w-Abweichungen bei den verschiedenen pH-Werten zu erkennen; dabei liegen die Abbauwerte bei pH 6,0 zunächst über, später aber unter denen der Vergleichskurve bei pH 7,3. Aus den sehr starken Vergiftungserscheinungen durch 15 mg Cu/l bei pH 6,0 erkennt man, daß die Kurve über Stunden hinweg nicht nur nicht ansteigt, sondern sogar von der 10. - 16. Stunde um etwa 5 mg BSB_w/l absinkt.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	---	Cu	Cu	Cu	Cu
in mg/l	0	0	5	5	15	15
BSBW/24h in % des Standards	102	100	60	53	29	10
pH-Wert	6,0	7,3	7,3	6,0	7,3	6,0
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 6 (zu Versuch 3): Einwirkung verschieden großer Kupferionenmengen auf den biologischen Abbau eines mechanisch vorgereinigten dicken Abwassers mit pH-Werten von 7,3 und 6,0.

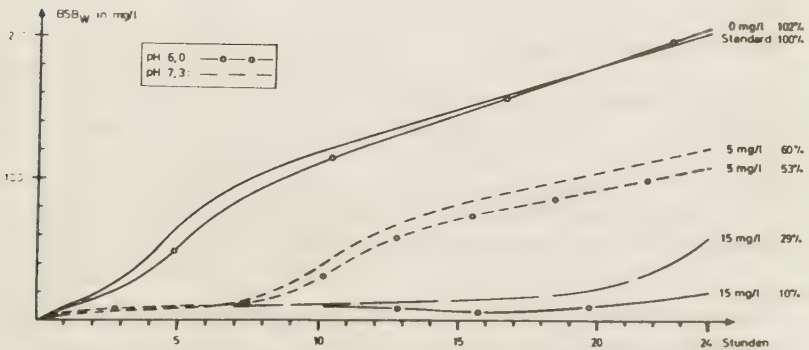


Abb. 4 Kupfer im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 700 mg/l)
BSBW-Messung nach mechan. Klärung.

Versuch 4, 5 und 6 (Abb. 5, 6 und 7, Tabelle 7):

Diese Versuche mit dünnem Abwasser sind analog den Versuchen mit dickem Abwasser (Versuch 1, 2 und 3) durchgeführt worden. Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen, daß die Toxizität für Kupfer in dünnem Abwasser sehr viel höher ist als in dickem. Dünnem Abwasser wird also wesentlich schlechter abgebaut als dickes Abwasser. Auch relativ ist der Abbau in dünnem Abwasser niedriger. Bei unterschiedlichen pH-Werten tritt eine ähnliche Giftwirkung wie in dickem Abwasser auf.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6	Versuch
Ionenart	---	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	
in mg/l	0	1	3	5	7	9	4
	0	0	1	1	3	3	5
	0	0	1	1	3	3	6
BSEw/24h in %	100	69	34	9	7	5	4
des Standards	100	95	75	74	59	43	5
	100	96	74	69	42	16	6
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	4
	7,3	8,5	8,5	7,3	8,5	7,3	5
	7,3	6,0	7,3	6,0	7,3	6,0	6
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l							

Tabelle 7 (zu Versuch 4, 5 und 6): Einwirkung verschieden großer Kupferionenmengen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dünnem Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

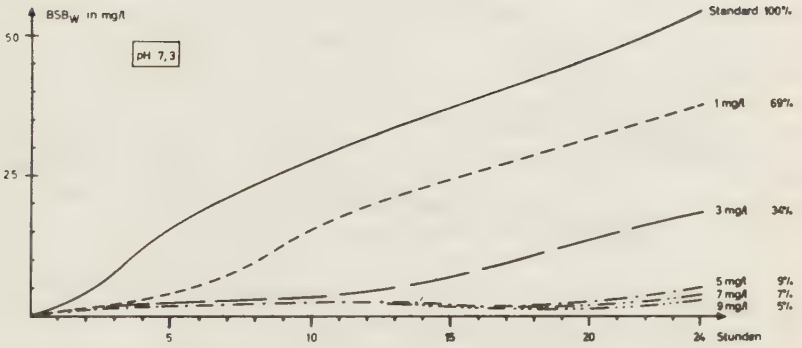


Abb. 5: Kupfer im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 200 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

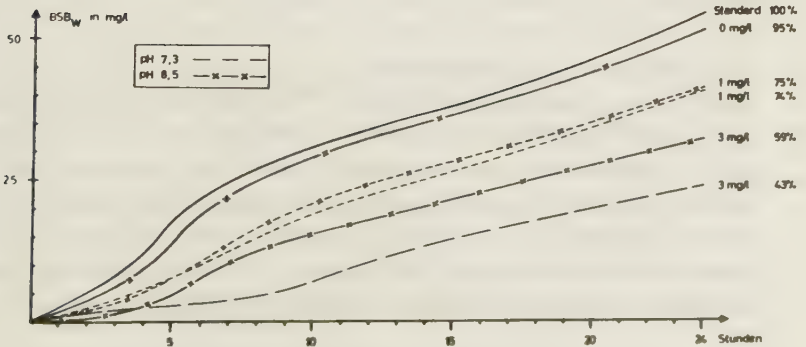


Abb. 6: Kupfer im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 200 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

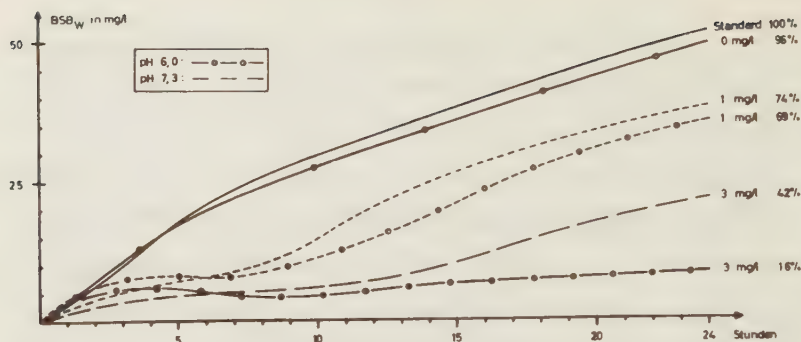


Abb. 7: Kupfer im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

C. Zink im Rohabwasser

Versuche 7-12 (Abb. 8 - 13, Tabelle 8):

Durch steigende Zinkionenkonzentrationen im Rohabwasser werden der BSB_w/24h und der BSB_w max./h erniedrigt; darüber hinaus tritt auch die größte Abbauleistung verzögert ein.

Die Versuche 8 u. 11 (Abb. 9 u. 12) zeigen, daß bei pH 8,5 für zinkhaltiges Abwasser die BSB_w-Werte nach kurzer Zeit deutlich über denen von pH 7,3 liegen, d. h. im alkalischen Milieu wird der Abbau nicht so stark gehemmt wie bei neutralem Abwasser. Die Ergebnisse der Versuche 9 und 12 (Abb. 10 und 13) lassen erkennen, daß am Versuchsende die bei pH 6,0 gemessenen BSB_w-Werte ebenfalls über den bei pH 7,3 gemessenen liegen. Sicherlich spielt dabei die Tatsache eine Rolle, daß die hier vorliegenden Zinkionen bei sauren und alkalischen pH-Werten völlig dissoziiert vorliegen (Abb. 1); damit entfällt die auf den höheren Dissoziationsgrad zurückgeführte stärkere toxische Wirkung von Zink.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6	Versuch
Ionenart	---	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	
in mg/l	0	5	10	20	40	80	7
	0	5	0	5	40	40	8
	0	5	0	5	40	40	9
	0	1	4	8	16	32	10
	0	0	1	1	8	8	11
	0	0	1	1	8	8	12
BSBw/24h in %	100	96	96	79	50	3	7
des Standards	102	102	100	93	57	47	8
	109	105	100	95	62	49	9
	100	97	89	67	56	26	10
	104	100	95	93	69	69	11
	100	100	91	89	69	66	12
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7
	8,5	8,5	7,3	7,3	8,5	7,3	8
	6,0	6,0	7,3	7,3	6,0	7,3	9
	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	10
	8,5	7,3	8,5	7,3	8,5	7,3	11
	7,3	6,0	6,0	7,3	6,0	7,3	12
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l für die Versuche 7, 8 und 9; 200 mg/l für die Versuche 10, 11 u. 12.							

Tabelle 8 (zu den Versuchen 7 - 12): Einwirkung verschieden großer Zinkionenmengen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dicken bzw. dünnen Abwasser mit pH-Werten von jeweils 6,0, 7,3 und 8,5.

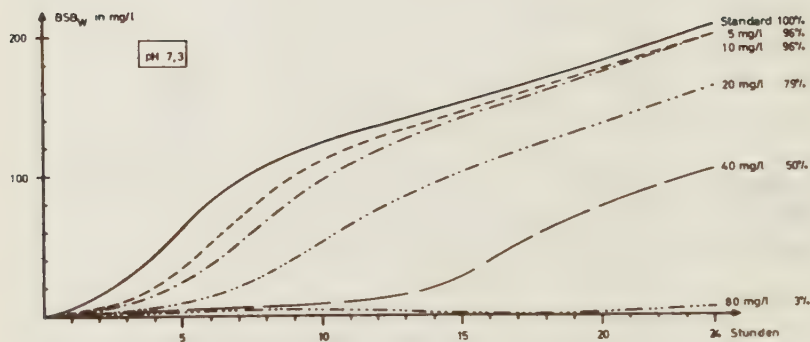


Abb. 8: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

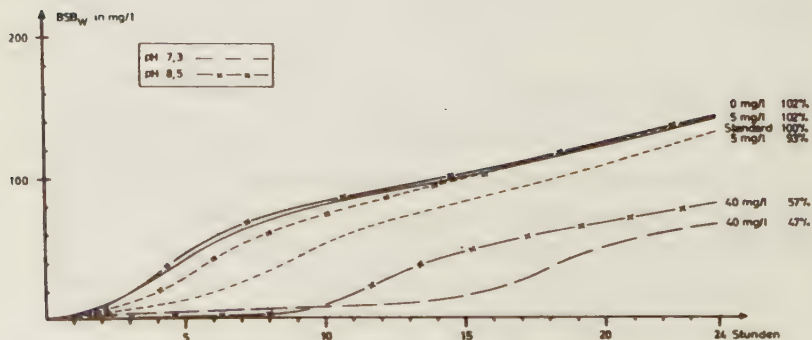


Abb. 9: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

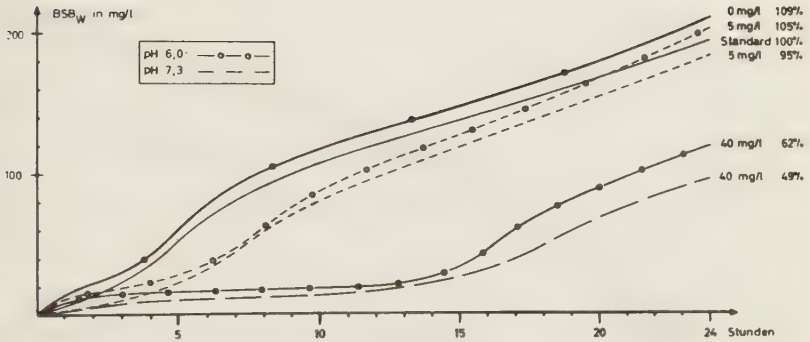


Abb. 10: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

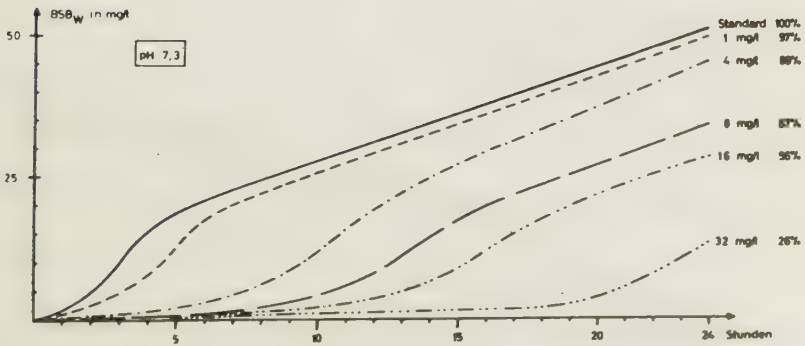


Abb. 11: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

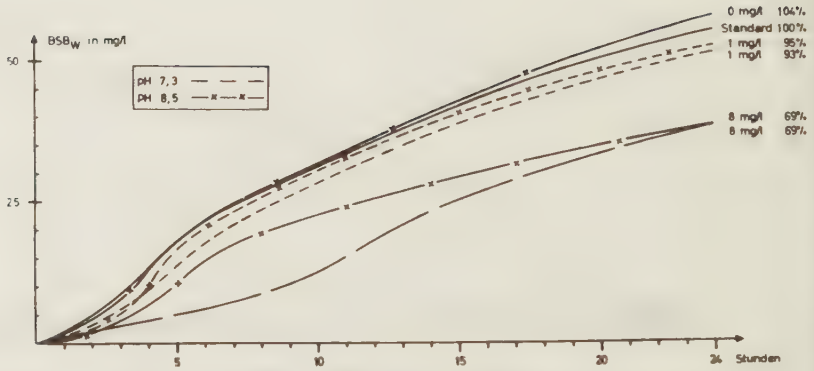


Abb. 12: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

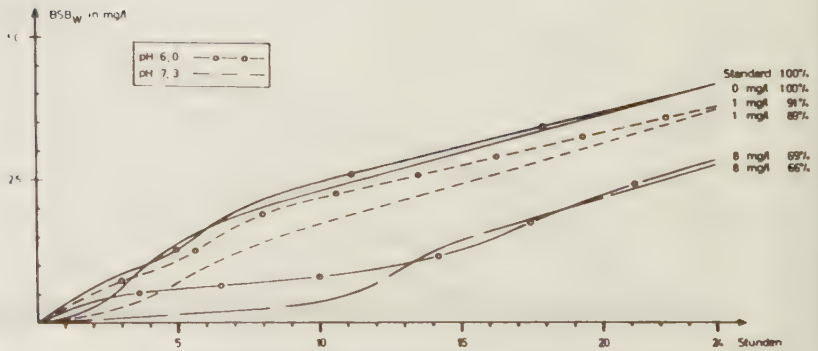


Abb. 13: Zink im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l)
BSB_W Messung nach mechan. Klärung.

D. Chrom im Rohabwasser

Versuche 13 - 16 (Abb. 14 - 17, Tabelle 9):

Vergleichende Versuche mit Chrom in dickem und dünnem Abwasser bei pH 7,3 zeigen, daß die Toxizität des sechswertigen Chroms nicht von der Konzentration des Abwassers abhängig ist. Die prozentualen Abbauwerte von dickem und dünnem Abwasser stimmen nicht nur im 24 Stundenwert, sondern auch über die gesamte Versuchsdauer annähernd überein. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche mit Chrom in dünnem Abwasser als überflüssig unterlassen.

Die Versuche zeigen, daß die toxische Wirkung von sechswertigem Chrom im allgemeinen geringer ist als die der beiden anderen benutzten Testsubstanzen (Cu und Zn). Die Verminderung des Abbaues in 24 Stunden durch 10 mg $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{l}$ beträgt etwa 8 % der Standardabbauleistung in 24 Stunden; für 200 mg $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{l}$ beträgt die Abbauminderung nur 37 % des Standardwertes. Die Versuche 14 und 15 (Abb. 15 und 16) zeigen, daß sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung des pH-Wertes auf pH 8,5 bzw. pH 6,0 die Toxizität des Chroms besonders in hohen Konzentrationen deutlich verstärkt.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6	Versuch
Ionenart	---	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	
in mg/l	0	10	20	40	60	200	13
	0	0	10	10	200	200	14
	0	0	10	10	200	200	15
	0	10	20	40	60	200	16
BSBw/24h in %	100	92	84	79	74	63	13
des Standards	100	99	88	80	68	59	14
	104	100	91	90	68	25	15
	100	98	94	84	81	72	16
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	13
	7,3	8,5	7,3	8,5	7,3	8,5	14
	6,0	7,3	7,3	6,0	7,3	6,0	15
	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	16
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers:							
700 mg/l für die Versuche 13 - 15							
200 mg/l für den Versuch 16							

Tabelle 9 (zu den Versuchen 13 - 16): Einwirkung verschieden großer Chrom(VI)ionenkonzentrationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dicken bzw. dünnen Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

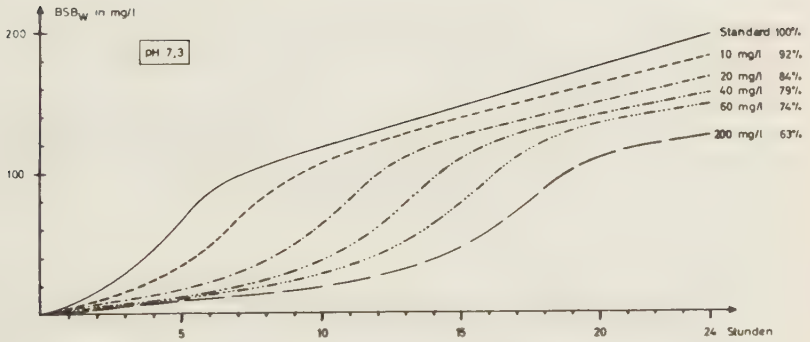


Abb 14: Chrom im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

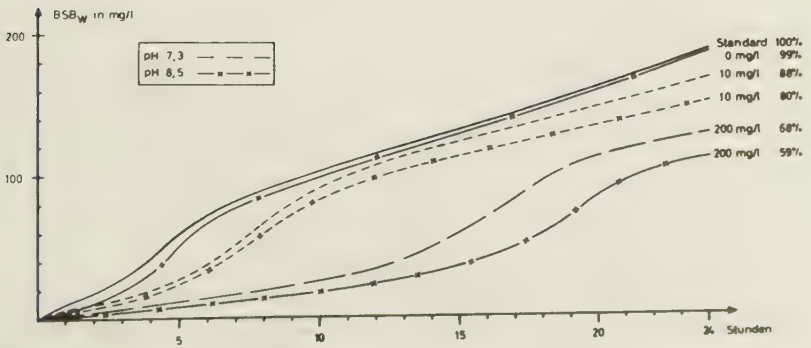


Abb 15: Chrom im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

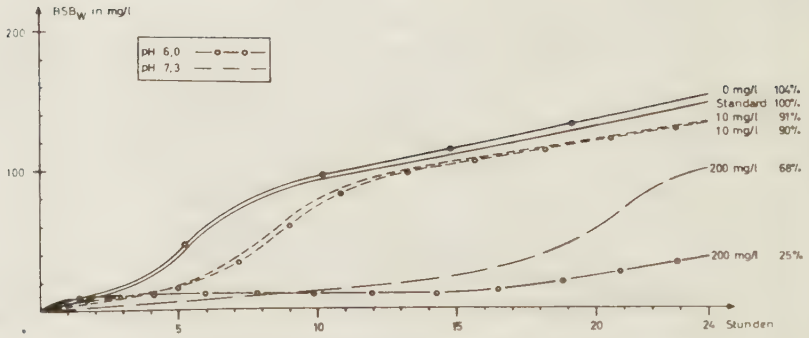


Abb 16 Chrom im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

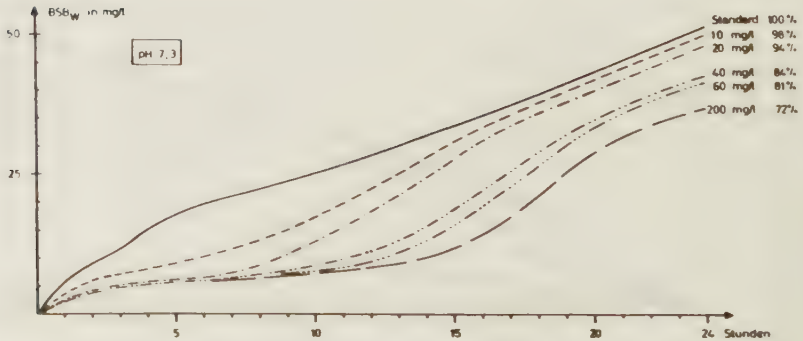


Abb 17 Chrom im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

E. Kombinationen von Kupfer-, Zink- und Chromionen
im Rohabwasser

Versuche 17 - 24 (Abb. 18 - 25, Tabellen 10 - 17):

Bei den Versuchen mit Ionenkombinationen liegen gegen Versuchsende die BSBW-Werte bei alkalischem Milieu über, bei saurem Milieu unter denen des neutralen Abwassers. Eine Ausnahme hiervon bildet die Kombination Kupfer und Zink in Versuch 17 und 18 (Abb. 18 und 19). Hierbei liegen die BSBW-Werte eines Abwassers mit pH 6,0 über denen mit pH 7,3.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Zn	Cu+Zn	Cu	Cu+Zn	Cu+Zn
in mg/l	0	5	2 5	2	2 5	2 5
BSBW/24h in % des Standards	100	97	89	84	67	65
pH-Wert	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0	7,3
K ₄ NO ₃ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 10 (zu Versuch 17): Einwirkung von Kupfer- und Zinkionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dicken Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Zn	Cu+Zn	Cu	Cu+Zn	Cu+Zn
in mg/l	0	2	1 2	1	1 2	1 2
BSBW/24h in % des Standards	100	97	92	88	81	64
pH-Wert	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0	7,3
K ₄ NO ₃ -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l						

Tabelle 11 (zu Versuch 18): Einwirkung von Kupfer- und Zinkionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dünnem Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

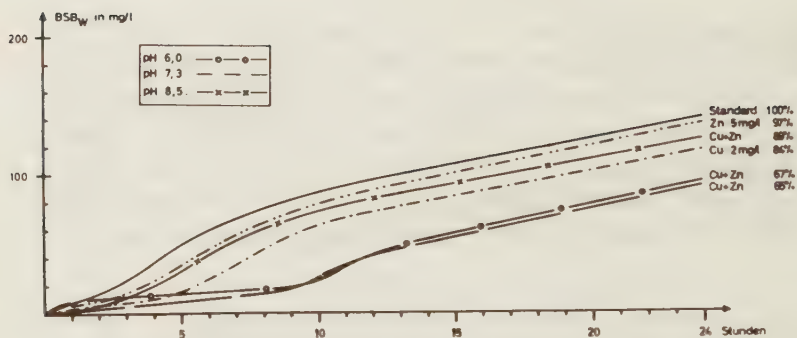


Abb.18: Kupfer u. Zink - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 700 mg/l) BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

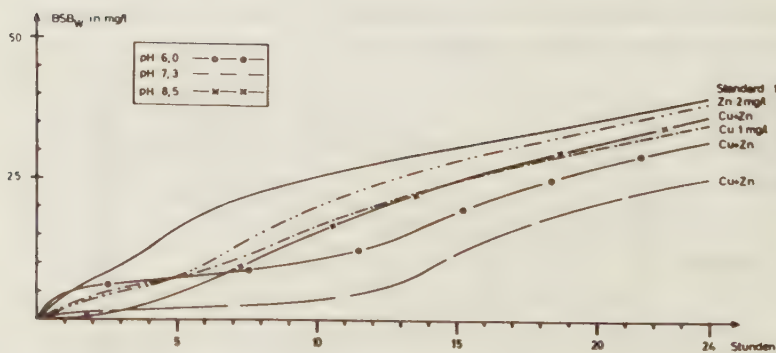


Abb 19 Kupfer u. Zink - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (KMnO_4 -Verbrauch 200 mg/l) BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Cr	Cu+Cr	Cu	Cu+Cr	Cu+Cr
in mg/l	0	10	2 10	2	2 10	2 10
BSBW/24h in % des Standards	100	92	81	80	61	43
pH-Wert	7,3	7,3	8,5	7,3	7,3	6,0
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 12 (zu Versuch 19): Einwirkung von Kupfer- und Chrom(VI)-
ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vor-
gereinigtem dicken Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

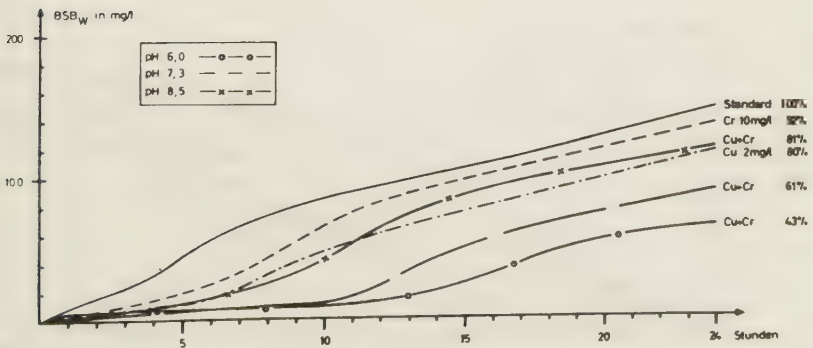


Abb 20 Kupfer u. Chrom - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Cr	Cu+Cr	Cu	Cu+Cr	Cu+Cr
in mg/l	0	10	1 10	1	1 10	1 10
BSBW/24h in % des Standards	100	97	85	84	78	76
pH-Wert	7,3	7,3	8,5	7,3	7,3	6,0
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l						

Tabelle 13 (zu Versuch 20): Einwirkung von Kupfer- und Chrom(VI)-Ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dünnen Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

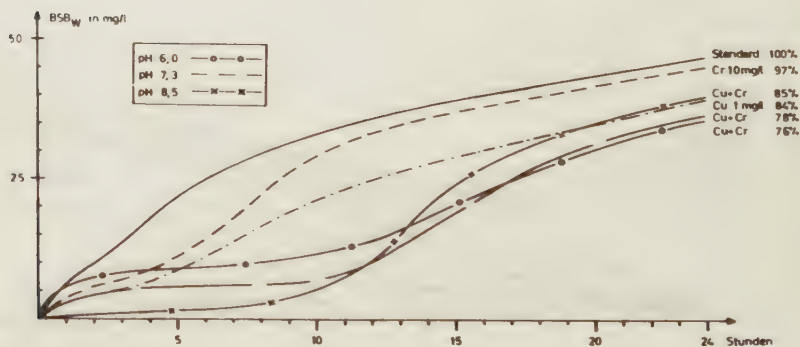


Abb 21 Kupfer u. Chrom - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (104mO₄-Verbrauch 200 mg/l) BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Cr	Zn	Zn+Cr	Zn+Cr	Zn+Cr
in mg/l	0	10	5	5 10	5 10	5 10
BSB _w /24h in % des Standards	100	96	94	87	83	64
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l						

Tabelle 14 (zu Versuch 21): Einwirkung von Zink- und Chrom(VI)-Ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dicken Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

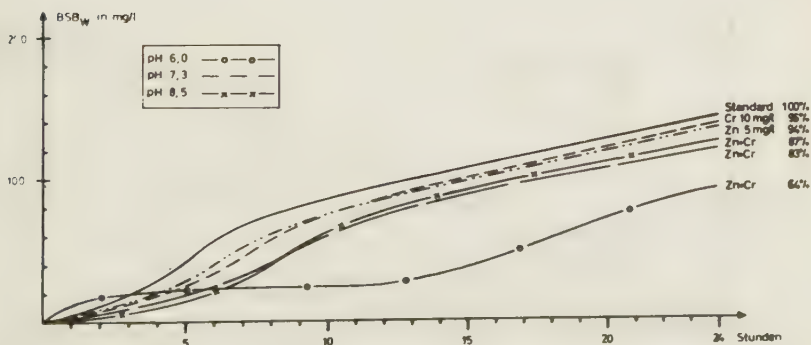


Abb 22 Zink u Chrom - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 700 mg/l)
BSB_w - Messung nach mechan. Klärung.

Proben-Nr	1	2	3	4	5	6
Ionenart	---	Cr	Zn	Zn+Cr	Zn+Cr	Zn+Cr
in mg/l	0	10	2	2 10	2 10	2 10
BSB _W /24h in % des Standards	100	97	95	86	62	43
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l						

Tabelle 15 (zu Versuch 22): Einwirkung von Zink- und Chrom(VI)-Ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dünnen Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

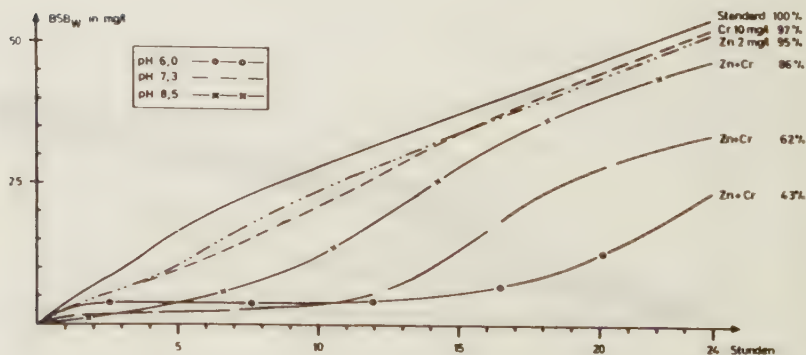


Abb.23 Zink u. Chrom - einzeln u. kombiniert - im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 200 mg/l) BSB_W-Messung nach mechan. Klärung.

							Werte aus Tabelle	
Proben-Nr	1	2	3	4	5	6	9	14
Ionenart	---	Zn	Cu	Cu+Zn+Cr	Cu+Zn+Cr	Cu+Zn+Cr	Cr	Cr
in mg/l	0	5	2	2 5 10	2 5 10	2 5 10	10	10
BSB _w /24h in % des Standards	100	97	92	85	80	54	92	96
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0	7,3	7,3
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l								

Tabelle 16 (zu Versuch 23): Einwirkung von Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)-Ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dicken Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 u. 8,5.

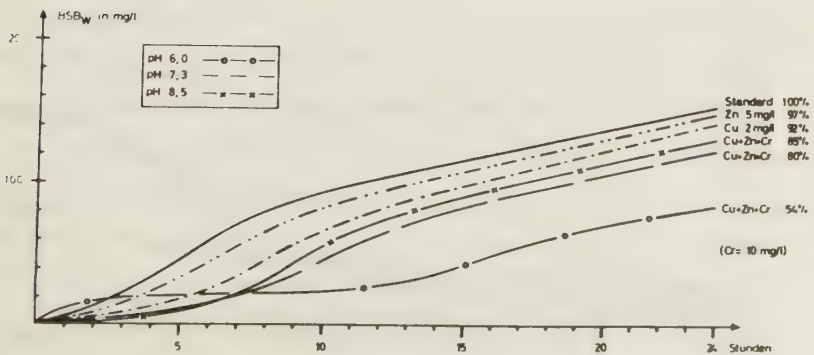


Abb 24 Kupfer, Zink u. Chrom - einzeln u. komb. - im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 700 mg/l) BSB_w-Messung nach mechan. Klärung.

							Werte aus Tabelle	
Proben-Nr	1	2	3	4	5	6	9	15
Ionenart	---	Zn	Cu	Cu+Zn+Cr	Cu+Zn+Cr	Cu+Zn+Cr	Cr	Cr
in mg/l	0	2	1	1 2 10	1 2 10	1 2 10	10	10
BSB _W /24h in % des Standards	100	93	73	58	55	29	98	97
pH-Wert	7,3	7,3	7,3	8,5	7,3	6,0	7,3	7,3
KMnO ₄ -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l								

Tabelle 17 (zu Versuch 24): Einfluß von Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)-Ionen-Kombinationen auf den biologischen Abbau von mechanisch vorgereinigtem dünnen Abwasser mit pH-Werten von 6,0, 7,3 und 8,5.

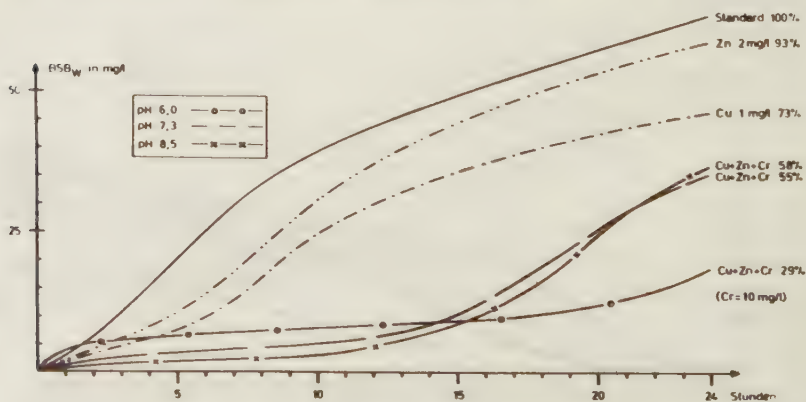


Abb 25. Kupfer, Zink u. Chrom - einzeln u. komb. - im Rohabwasser (KMnO₄-Verbrauch 200 mg/l) BSB_W - Messung nach mechan. Klärung.

VIII. Auswertung der Ergebnisse

A. Allgemeines

In der Versuchsanordnung werden die Lebensbedingungen für aerobe Mikroorganismen in dem zu prüfenden Abwasser durch künstliche Zufuhr von Sauerstoff verbessert. Die Folge davon ist ein erhöhter Umsatz je Keim und damit eine erhöhte Vermehrungsrate. Da sich die Vermehrung der Mikroorganismen durch wiederholte Teilungen vollzieht (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 usw.), nimmt die Keimzahl nicht linear, sondern exponentiell zu. In gleichem Maße erhöht sich auch die Stoffwechselaktivität insgesamt (hier: die Zunahme des Sauerstoffverbrauchs). Diese Phase der biologischen Aktivität wird z. B. bei den hier vorliegenden Standard- und Nullwerten durch das in den ersten 5 Versuchsstunden aufgezeichnete Kurvenstück repräsentiert. Hierbei nimmt die Steigung der Kurve ständig zu, d. h. die Abbaugeschwindigkeit ist durch die Keimzahlvermehrung größer geworden. Nur in Versuchen mit Reaktionsproben von pH 6,0 weichen die BSBw-Kurven in den ersten 2 Stunden von den geschilderten Verhältnissen geringfügig ab.

Würde sich das Wachstum ungehindert ausweiten können, so würde durch die lawinenartige Keimvermehrung der Sauerstoffbedarf so ansteigen, daß sich die BSB-Kurve einem der Ordinate parallelen Verlauf nähern würde. Dieser

"Wachstumsexplosion" der Abwasserkeime wird jedoch Einhalt geboten durch die Anhäufung toxischer Bakterienstoffwechselprodukte und durch die ungünstiger werdenden Bedingungen für Nahrungsaufnahme und Sauerstoffzufuhr. Die ständige Abnahme organisch abbaubarer Abwasserbestandteile hat aber in jedem Fall einen milieubedingten Rückgang der Keimzahlen und damit einen Rückgang des BSBw zur Folge. Die Kurve nähert sich immer mehr einem zur Abszisse parallelen Verlauf. Der soeben geschilderte Kurvenablauf (Zunahme des Kurvenanstiegs - Wendepunkt - Rückgang des Kurvenanstiegs) entspricht mikrobiellen Wachstumskurven. Die Stelle der maximalen Abbaugeschwindigkeit entspricht dabei dem Wendepunkt der "S"-förmigen BSBw-Kurve.

Hinsichtlich des biologischen Wachstums ist zu erwähnen, daß dieses nicht streng den mathematischen Gleichungen zu allen Zeitpunkten folgt; je nach Einzelfall können mehr oder weniger große Abweichungen in positivem oder negativem Sinn auftreten. Die Größe dieser Streubreite ist von großer Bedeutung für die Reproduzierbarkeit und den Aussagewert von Versuchsergebnissen und wird in der vorliegenden Arbeit in Form der einfachen und dreifachen Standardabweichung (21) angegeben. Grundsätzlich liegen bei einer Gauß'schen Normalverteilung 68 % aller vorkommenden Einzelwerte innerhalb der Begrenzung durch die einfache Standardabweichung ($\pm \sigma$); die Wahrscheinlichkeit, daß ein Wert der Normalverteilung außerhalb

dieser Begrenzung liegt, besteht zu $P = 32 \%$. Innerhalb der Begrenzung durch die 3-fache Standardabweichung ($\pm 3\sigma$) befinden sich $99,73 \%$ aller vorkommenden Einzelwerte, außerhalb davon nur $0,27 \%$; die Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt also $P = 0,27 \%$.

Man bezeichnet Unterschiede zwischen zwei Versuchsreihen bei einer zugrunde gelegten Irrtumswahrscheinlichkeit von $P = 5\%$ als "wahrscheinlich signifikant", von $P = 1 \%$ als "sicher signifikant" und von $P = 0,1 \%$ als "hoch signifikant". Für wissenschaftliche Statistiken wird wenigstens eine "sichere Signifikanz" gefordert bzw. eine Irrtumswahrscheinlichkeit von höchstens 1% zugestanden.

Die Auswertung der eigenen Versuchsergebnisse erfolgte unter Berücksichtigung der 3-fachen Standardabweichung. Die Irrtumswahrscheinlichkeit bei einer solchen Auswertung beträgt $P = 0,27 \%$. Der Wahrscheinlichkeitsgrad der eigenen Versuchsergebnisse liegt somit zwischen "hoch signifikant" und "sicher signifikant".

Zur Feststellung der Streubreite bei BSBw-Messungen liegen von Jaegers und Niemitz (18) Versuche vor. Sie prüften die Reproduzierbarkeit des BSBw/24h einer einzigen unvergifteten Abwasserprobe in mehreren Reaktionsgefäßen des Warburg-Apparates. Sie fanden bei einem Mindest-

BSBw/24h von über 50 mg/l als Mittelwert für die mittlere BSBw-Abweichung 2,8 % und als Mittelwert für die maximale Abweichung 4,7 %.

Bei den eigenen Versuchen wurde mit verschiedenen Abwasserproben die toxische Wirkung gleichgroßer Schwermetallionenkonzentrationen ebenfalls anhand des BSBw/24h bestimmt. Die erzielten Werte werden als Relativwerte (ausgedrückt in Prozent der Standardprobe) mittels der einfachen bzw. 3-fachen Standardabweichung auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft. Dabei ergibt sich für $\text{Cd} = \pm 3,3 \%$ und für $\text{Zn} = \pm 9,8 \%$. Die Feststellung dieser geringen prozentualen Abweichung unterstreicht die Richtigkeit der in Kapitel VI gemachten Ausführungen bezüglich der Abwasserstandardisierung, wonach die Abwasserprobe zu einer festgesetzten Tageszeit entnommen wird und eine entsprechende Abwasserverdünnung erfolgt.

B. Die Giftwirkung einzelner Schwermetallionen im Rohabwasser

Die Giftwirkung der Schwermetallionen auf die Abwasserprobe äußert sich in einer Erniedrigung der biologischen Abbaurate in 24 Stunden und in einer Erniedrigung und Verzögerung der maximalen Abbaugeschwindigkeit. Diese Erscheinungen nehmen mit steigender Ionenkonzentration zu.

Alle die in den vorliegenden Versuchen bei pH 7,3 in dickem und dünnem Rohabwasser bei Gegenwart einzelner Schwermetallionenarten ermittelten prozentualen BSBw/24h-Werte werden in den Tabellen 18a und 18b zusammengefaßt. Gleichzeitig werden dort auch die Werte der einfachen und dreifachen Standardabweichung für die entsprechenden Versuchsergebnisse aufgeführt. Alle diese Angaben dienen als Grundlage zur Anfertigung der Dosis-Wirkungs-Kurven für Kupfer-, Zink- und Chromionen in dickem und dünnem Rohabwasser, die in den Abbildungen 26a und 26b gezeigt werden. Hierbei ist auch die zugehörige dreifache Standardabweichung graphisch dargestellt; d.h. innerhalb der durch die Kurven der dreifachen Standardabweichung begrenzten Flächen liegen 99,73 % aller normalerweise vorkommenden Streuwerte der Dosis-Wirkungs-Kurven. Die Dosis der Schwermetallionen ist auf der Abszisse in mg/l und die Abnahme des BSBw/24h auf der Ordinate in Prozent aufgetragen. Man sieht, daß bei gleichhoher Ionenmenge (gemessen in mg/l) die Giftwirkung von Chrom über Zink zum Kupfer stark zunimmt. Von Bedeutung ist, daß die Funktion von Dosis und Wirkung nicht linear, sondern exponentiell ist.

Die Ursache für die Giftwirkung der Schwermetallionen auf die Abwasserlebewesen kann durch eine Verminderung der Mikroorganismenanzahl, etwa durch Absterben der empfindlichsten Keime hervorgerufen sein. Auch eine

Ionenart	Cu						Zn						Gr					
	1	2	5	10	15	20	5	10	20	40	80	10	20	40	60	200		
Ionenkonz.in mg/l	97	84	57	42	16	12	96	96	79	50	3	92	84	79	74	63		
BSBw/24h in % des Standardwertes	80	52			23		93			47		88				68		
	92	60			29		95			49		91				68		
							97					92						
							94					96						
							97											
Mittelwert in %	85,3	56,3	22,7				95,3			48,7		91,8			+ 2,68 %	66,3		
Standardabweichung	± 5,55 %						± 2,0 %						± 2,68 %					
Mittelwert der Standardabweichungen							± 3,47 %											
3-fache Standardabweichung	±16,67 %						± 6,0 %						± 8,64 %					
Mittelwert der 3-fachen Standardabweichungen							±10,44 %											

Tabelle 18a: Statistische Auswertung der ermittelten BSBw/24h-Werte.

KMnO₄-Verbrauch des Rohabwassers 700 mg/l; pH-Wert: 7,3.

Die BSBw-Messung erfolgte nach mechanischer Reinigung.

Ionenart	Cu					Zn					Cr				
Ionenkonz. in mg/l	1	3	5	7	9	1	2	4	8	16	10	20	40	60	200
BSBW/24h in % des Standardwertes	69	34	9	7	5	97	97	89	67	56	98	94	84	81	72
	74	43				93	95		69		97				
	74	42				89	93		66		97				
	88														
	84														
	73														
Mittelwerte in %	77	39,7				93	95		67,3		97,3				
Standardabweichung		±	6,13 %				±	2,51 %				±	0,58 %		
Mittelwert der Standardabweichungen							±	3,07 %							
3-fache Standardabweichung							±	18,19 %				±	7,53 %		± 1,75 %
Mittelwert der 3-fachen Standardabweichungen							±	9,22 %							

Tabelle 18b: Statistische Auswertung der ermittelten BSBw/24h-Werte.
 KMnO_4 -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l; pH-Wert: 7,3.
 Die BSBw-Messung erfolgte nach mechanischer Reinigung.

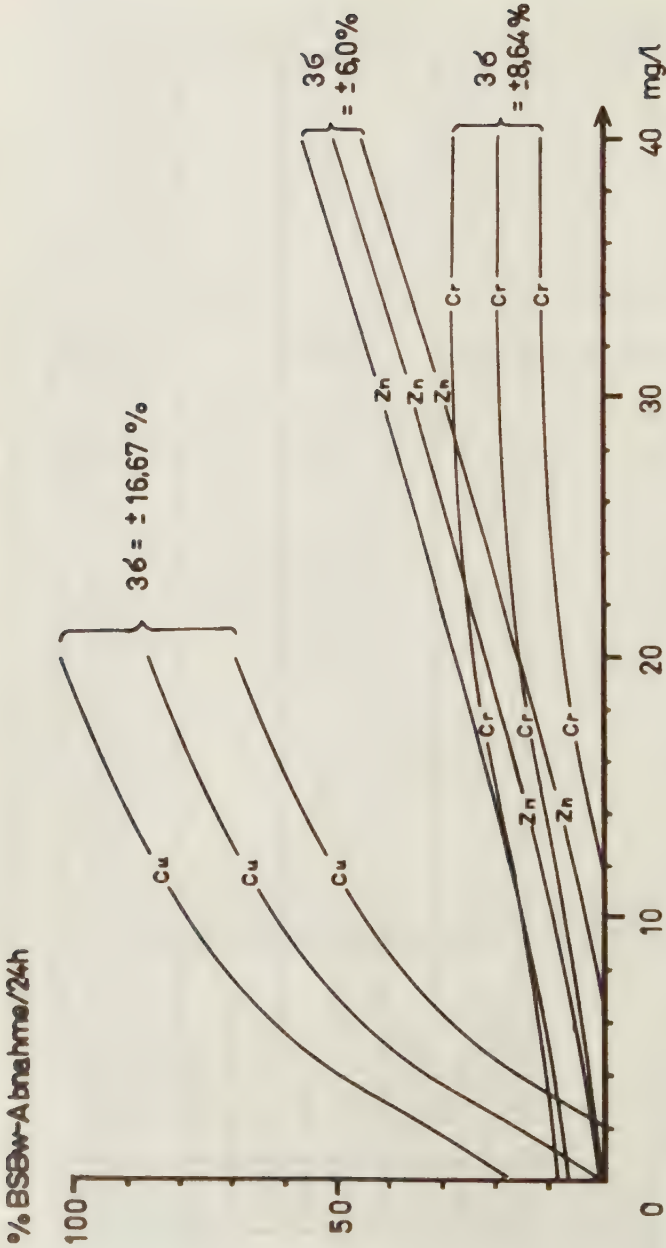


Abb. 26a:

Dosis-Wirkungs-Kurven von Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)-Ionen im Rohabwasser

KMnO₄-Verbrauch des Rohabwassers: 700 mg/l; pH-Wert: 7,3.

Die BSBw-Messung erfolgte nach mechanischer Reinigung.

Die 3-fache Standardabweichung (± 36) ist graphisch dargestellt.

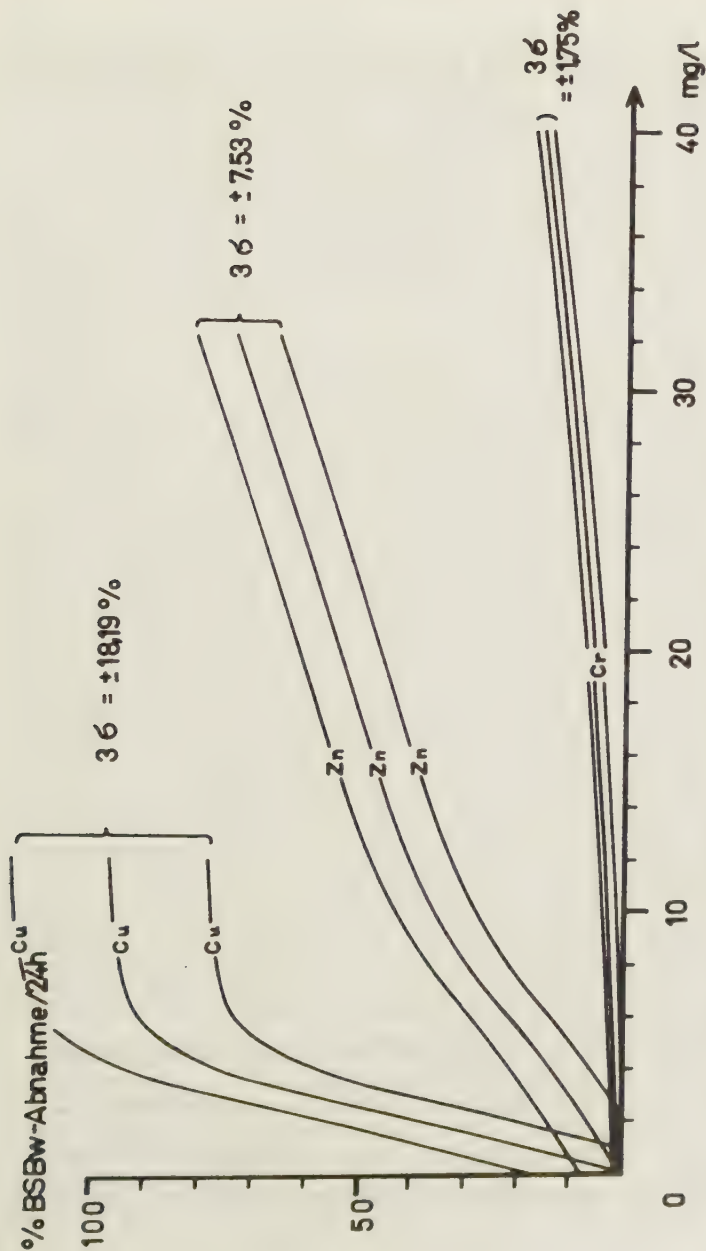


Abb. 26b:

Dosis-Wirkungs-Kurven von Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)ionen im Rohabwasser.
 KMnO_4 -Verbrauch des Rohabwassers: 200 mg/l; pH-Wert: 7,3.
 Die BSBw-Messung erfolgte nach mechanischer Reinigung.
 Die 3-fache Standardabweichung ($\pm 3\sigma$) ist graphisch dargestellt.

verlangsamte Vermehrung (geringere Teilungsgeschwindigkeit) ist denkbar. Da die Anfangsversemmutung der Standardprobe und der vergifteten Abwasserproben gleich groß ist, kann man in der vergifteten Abwasserprobe nach Einsetzen der maximalen Abbaugeschwindigkeit eine Angleichung ihres BSBw an den der Standardprobe erwarten. Die noch vorhandene Aktivität der Keime bei ausreichender organischer Substanz kann vorausgesetzt werden. Entgegen dieser begründeten Annahme kommt es jedoch zu einem Rückgang der Wachstumstendenz, noch bevor die BSBw-Werte der Standardprobe erreicht worden sind. Zusätzlich werden bei diesen vergifteten Proben auch die Werte der maximalen Abbaugeschwindigkeit geringer und es entsteht der Eindruck allgemein abgeflachter Kurven, wie sie z.B. bei der BSBw-Messung von dünnem Abwasser zustande kommen. Tatsächlich läßt sich der eben geschilderte Befund mit der Annahme erklären, daß die vergifteten Mikroorganismen nur über geringere Nährstoffmengen verfügen können als diejenigen im Standardversuch. Die Erklärung für die Verminderung des Nährsubstrates kann nur zum geringen Teil als Folge von Ausflockungserscheinungen durch Schwermetallverbindungen in der mechanischen Reinigung gedeutet werden. Die nach Beendigung der mechanischen Klärung durchgeführten Messungen des Kaliumpermanganat-Verbrauchs ließen nämlich keine wesentlichen Unterschiede zwischen Standardabwasser und schwermetallionenhaltigem Abwasser erkennen.

Eine Ausnahme hiervon ist die Probe mit 40 mg Zink pro Liter bei pH 8,5 in Versuch 8 (Abb. 9). Durch die weitgehende Ausfällung des bei pH 8,5 schlecht löslichen Zinks - wie aus Abb. 1 ersichtlich - wurde soviel organische Substanz mitgerissen, daß der Kaliumpermanganat-Verbrauch von 430 mg/l etwa 70 mg/l unter dem des Standards lag.

Bei sehr starken Vergiftungserscheinungen (z.B. durch 15 mg Cu/l bei pH 6,0; Abb.4) erkennt man, daß die Kurve über Stunden hinweg nicht nur nicht ansteigt, sondern streckenweise sogar abfällt. Das Absinken der Kurve ist als ein Zeichen für die Druckzunahme innerhalb des Gefäßsystems und als Gasbildung zu bewerten. Diese ist offenbar größer als der Sauerstoffverbrauch durch die Mikroorganismen in demselben Zeitraum. Hierbei kann es sich nicht um eine übermäßige Kohlendioxidproduktion handeln, da dieses sofort durch die Kalilauge im Zentralbehälter des Reaktionsgefäßes gebunden würde. Die Vergrößerung der Kalilaugenoberfläche im Zentralbehälter durch teilweise eingetauchtes Filtrierpapier (4) hatte deshalb auch keinen erkennbaren Effekt. Möglicherweise wird das Absinken der Kurve durch rein chemische Prozesse hervorgerufen, die erst durch die weitgehende Verhinderung des oxydativen Abbaues sichtbar werden. Da die Ursache der Kurvenabflachung nicht in einer Verminderung der organischen

Substanz und auch nicht in zu niedrigen Keimzahlen während der Phase der maximalen Abbaugeschwindigkeit liegen kann, so läßt sie sich nur als Folge einer verringerten Ausnutzung (Aufschließung) der organischen Nahrungsbestandteile erklären. Diese verringerte Nahrungsausnutzung kann durch Vergiftung der Verdauungsenzyme mit Schwermetallionen erfolgen. Normalerweise werden die den Bakterien zum Abbau zur Verfügung stehenden komplizierten organischen Verbindungen durch mikrobielle Enzyme in ihre Grundbausteine vorwiegend auf dem Weg der Hydrolyse gespalten, damit sie überhaupt für den zellulären Stoffwechsel Verwendung finden können. Die Enzyme, die diese Spaltungen vornehmen sind recht spezifisch. Sie können sich für die Auflösung der verschiedenen biochemischen Verknüpfungsarten, die innerhalb der organischen Verbindungen vorliegen, meist nicht ersatzweise vertreten. Diese spezifische Verhaltensweise der Enzyme soll am Beispiel des Amylopektins, eines Bestandteiles der natürlichen Stärke erläutert werden (20):

Das Amylopektin besteht aus langen Ketten α -glykosidisch verbundener Glukosen. Neben der vorherrschenden 1-4-Bindung kommt aber auch die 1-6-Bindung vor. Die hydrolytische Spaltung des Amylopektins in Maltose (1-4-Bindung) und Isomaltose (1-6-Bindung) wird durch Verdauungsenzyme, Amylasen, bewirkt. Man unterscheidet hier die α - und die β -Amylase. Beide sind in der Lage Verknüpfungen vom α -1-4-Typ zu spalten. Dabei wirkt die α -Amylase als

Endoglykosidase, d.h., sie zerlegt das Makromolekül an vielen Stellen von der Mitte her. Als erste Spaltprodukte treten Oligosaccharide von 6 - 7 Glukoseeinheiten auf. Es ist der α -Amylase möglich, die 1-6-Verknüpfungen, die sie nicht spalten kann, zu überspringen. Nach längerem enzymatischem Einwirken vollzieht sich die Hydrolyse der so entstandenen Oligosaccharide bis zum Disaccharid Maltose und Isomaltose.

Im Gegensatz zur α -Amylase ist die β -Amylase eine Exoglykosidase. Sie kann nur vom Ende der Makromolekülkette her angreifen und eine nach der anderen Maltoseeinheit ~~er~~ abspalten. Kommt sie an eine Verzweigungsstelle des Amylopektins vom Typ einer 1-6-Bindung, so bleibt die Hydrolyse hier stehen. Die zwischen zwei α -1-6-Verknüpfungen liegenden 1-4-Bindungen bleiben somit vor der Spaltung durch die β -Amylase geschützt. So kommt es, daß das Amylopektin durch die β -Amylase nur unvollständig hydrolysiert werden kann und ein verhältnismäßig hochmolekulares "Grenz-dextrin" bestehen bleibt. Der Abbau würde nur weiter gehen, wenn gleichzeitig α -Amylase oder ein speziell 1-6-Bindungen spaltendes Enzym vorhanden wäre.

Analog der Entstehung nicht mehr verwertbarer "Grenz-dextrine" durch Fehlen weiterspaltender Enzyme resultiert ein mangelhafter Abbaugrad der Abwasserproben bei Blockierung bestimmter bakterieller Enzyme durch Schwermetallionen. Damit verbleiben nach der Vergiftung der Abwasser-

proben gleichfalls noch organische Substanzen, die für den mikrobiellen Stoffwechsel wertlos geworden sind und nicht weiter abgebaut werden können.

Untersuchungen über die Enzymaktivität von Abwassermikroorganismen wurden von Lenhard et al. (25) durchgeführt. Sie stellten die Dehydrogenase-Aktivität im Abwasserschlamms nach Zugabe einer kupfersulfathaltigen Nährlösung fest. Der Kupferionengehalt betrug dabei für die einzelnen Proben $5 \times 10^{-5} \text{ M} = 3,2 \text{ mg/l}$, $1 \times 10^{-4} \text{ M} = 6,4 \text{ mg/l}$ und $4 \times 10^{-4} \text{ M} = 25 \text{ mg/l}$. Eine Probe wurde mit kupferfreier Nährlösung beschickt. Wie die Ergebnisse zeigen, wird durch die Kupferionen die Dehydrogenase-Aktivität sehr ähnlich beeinflusst wie der BSBw.

Die Hemmung der enzymatischen Wirkung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Einmal kann es durch Anlagerung des Schwermetallions direkt an die aktive Gruppe des Enzyms zur Veränderung der Elektronenkonfiguration und Verzerrung der Tertiärstruktur und damit zu einer Inaktivierung kommen; ebenso ist eine sekundäre Enzymvergiftung durch Anlagerung des Schwermetallions an das zu verarbeitende Substrat (hier: die organischen Nährstoffe) in Betracht zu ziehen. Auch an die selektive Abtötung von bestimmten Bakterienstämmen, die eventuell als einzige der mikrobiellen Lebensgemeinschaft zur Synthese spezieller Enzyme befähigt sind, muß in diesem Zusammen-

hang gedacht werden. Als Beispiel sei hier *Bacterium proteus vulgaris* erwähnt, das im Gegensatz zu *Pseudomonas pyocyanea* Maltose und Saccharose vergären kann oder *Klebsiella pneumoniae*, die im Gegensatz zu *Escherichia coli* Harnstoff spaltet. Diese unterschiedlichen Fähigkeiten der Bakterien werden in der bakteriellen Diagnostik zur biochemischen Differenzierung der Enterobacteriaceae durch die sogenannte "bunte Reihe" (23) herangezogen.

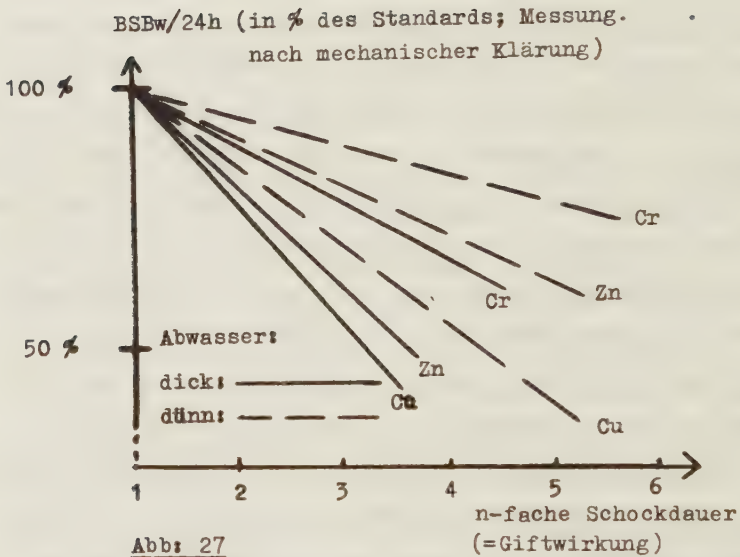
Die mangelhafte Verwertung der organischen Substanz kann im Rahmen der soeben gemachten Überlegungen durch isolierte Ausfälle von Enzymen mit bestimmten Wirkungsbereichen erklärt werden. Voraussetzung dabei ist, daß keine Ersatzreaktionen ablaufen. Würden in der Abwasserprobe alle Enzyme gleichmäßig stark gehemmt, so wäre es nach Einsetzen der Phase mit maximaler Abbaugeschwindigkeit nur eine Frage der Zeit, den Abbau der gesamten organischen Substanz zu Ende zu führen und die BSBw-Werte der Standardprobe zu erreichen. Von einer solchen Tendenz, die BSBw-Werte des Standards nach mehr oder weniger langer Zeit einzuholen, kann jedoch, wenigstens innerhalb der 24-stündigen Versuchsdauer, nicht gesprochen werden. Mit einem Mangel an verfügbaren Nährstoffen kann neben der bei steigenden Schwermetallkonzentrationen geringer werdenden Abbaurate in 24 Stunden auch die gleichzeitig hiermit einhergehende Erniedrigung der maximalen Abbau-

geschwindigkeit erklärt werden.

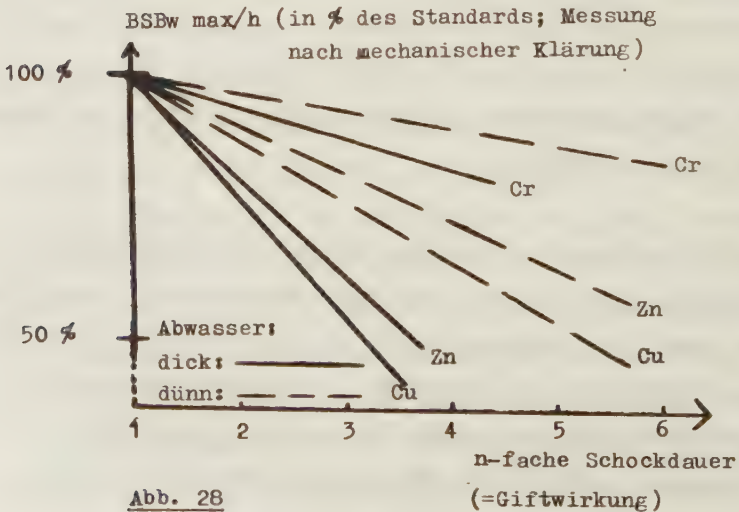
Wie die Abbildungen 27 und 28 zeigen, ist das Ausmaß der Nährstoffblockierung nach Zugabe von Kupfer, Zink bzw. Chrom (Chromat) untereinander verschieden. In den Abbildungen sind die Giftwirkungen der verwendeten Schwermetallionen auf der Abszisse eingetragen. Auf der Ordinate ist der BSBw/24h (Abb. 27) und der BSBw max./h (Abb. 28) aufgezeichnet. Als Maßzahl für die Giftigkeit der Schwermetallionen ist die Zeitspanne von der Phase der maximalen Abbaugeschwindigkeit des Standards zu der vergifteten Abwasserprobe gewählt. Diese zeitliche Differenz stellt die Schockdauer dar, die die Giftwirkung eindeutig repräsentiert. Für die Standardprobe wird die Zeit von Versuchsbeginn bis zum Einsetzen des BSBw max./h gleich "1" gesetzt. Die entsprechenden Zeitspannen für die vergifteten Proben werden als Vielfache davon ausgedrückt. Zur Ausschaltung der von Versuchsserie zu Versuchsserie geringfügigen Unterschiede der BSB-Werte ist der BSBw/24h und der BSBw max./h in Prozent des Standards angegeben. Die Geraden der Abbildungen sind durch Errechnung des Regressionskoeffizienten aus den Ergebnissen der Versuche 1, 4, 7, 10, 13 und 16 ermittelt und zeigen die mit steigender Giftigkeit auftretende rückläufige Tendenz des BSBw/24h und des BSBw max./h an. Die unterschiedlichen Neigungswinkel dieser Geraden sprechen für unterschiedlich starken Rückgang des BSBw. Bei gleicher

Giftwirkung durch Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)ionen, gemessen an der Schockdauer, zeigt sich, daß der Rückgang der Abbaurate in 24 Stunden und der Rückgang der maximalen Abbaugeschwindigkeit vom Chrom über Zink zum Kupfer zunimmt. Dies gilt für die Versuche mit dickem und dünnem Abwasser gleichermaßen. Die Interpretation dieser Feststellung im Sinne einer Nährstoffblockierung durch Enzymausfall ließe den Schluß zu, daß der besonders starke Rückgang der BSB-Werte unter Einfluß von Kupferionen auf eine sehr spezifische Enzyminaktivierung zurückzuführen ist. Die Annahme einer relativ spezifischen Enzymblockierung durch Kupferionen steht in Einklang mit der Feststellung, daß Kupfer besonders als Inhibitor für SH-Katalysen verantwortlich ist (20); SH ist u. a. eine Gruppe in der Aminosäure Cystein, die im wirksamen Bezirk des Verdauungsfermentes Trypsin enthalten ist. Weniger spezifisch ist offenbar die Enzymhemmung durch Einwirkung von Zink- und insbesondere von Chromationen. Möglicherweise spielt dabei der Umstand eine Rolle, daß zahlreiche Peptidasen durch Zinkionen (in geringsten Mengen) aktiviert werden (20).

Die Giftwirkung der Schwermetallionen ist unter anderem von ihrem Dissoziationsgrad abhängig und wird damit wesentlich vom pH-Wert der Abwasserprobe bestimmt. Deshalb war es wichtig, den Einfluß des pH-Wertes auf den BSBw zahlenmäßig zu erfassen. In der Tabelle 19 wird die toxische Wirkung der betreffenden Metallionen bei pH 6,0 , 7,3



Relation zwischen Schockdauer und BSBw/24h



Relation zwischen Schockdauer und BSBw max./h

und 8,5 miteinander verglichen. Die Giftwirkung beim optimalen Abwasser-pH-Wert von 7,3 wird gleich "1" gesetzt und der bei pH 6,0 und 8,5 als Vielfaches davon ausgedrückt.

Ionenart	Abwasser-konz.	Verhältnis der tox. Wirkung bei:		
		pH 6,0	: pH 7,3	: pH 8,5
Cu	dick	1,22	: 1	: 0,84
	dünn	1,32	: 1	: 0,84
Zn	dick	0,74	: 1	: 0,81
	dünn	0,87	: 1	: 0,85
Cr	dick	1,72	: 1	: 1,47

Tabelle 19: Auswirkung verschiedener pH-Werte auf die Toxizität von Schwermetallionen im Abwasser.

C. Giftwirkung von Schwermetallionenkombinationen im Rohabwasser

Die Versuche mit Schwermetallionenkombinationen wurden ausgeführt, um eine möglicherweise bestehende Potenzierung der Giftwirkung bei gleichzeitiger Einwirkung verschiedener Ionenarten festzustellen. Bei der ersten oberflächlichen Betrachtung der Versuchsergebnisse scheint tatsächlich die Giftwirkung der Ionenkombinationen größer zu sein als die Giftwirkung der einzelnen Komponenten dieser Kombinationen nach rechnerischer Addition.

Zahlenmäßig ausgedrückt liegt die Giftwirkung der Ionenkombinationen um durchschnittlich 1,7-fach höher als die ihrer Komponenten. Man muß sich aber im Klaren darüber sein, daß hier ein solcher Vergleich zu einem falschen Ergebnis führt, da die rechnerische Addition von Giftwirkungen nur dann zulässig ist, wenn die Dosis-Wirkungskurven linear verlaufen. Bei nicht linear verlaufenden Kurven darf die Addition nur unter Berücksichtigung des Kurvenverlaufes, z.B. zeichnerisch, erfolgen (22). Dieses Vorgehen soll schematisch an der folgenden Abbildung erläutert werden:

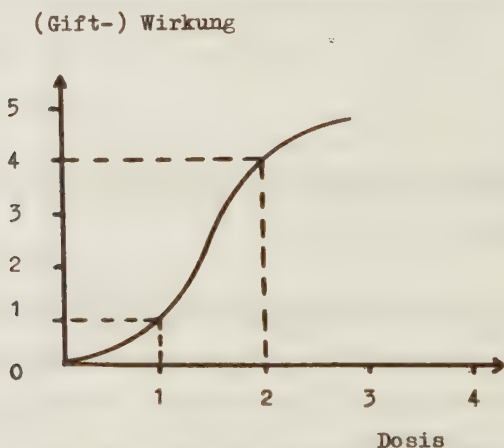


Abb. 29: Addition auf der Dosis-Wirkungs-Kurve

Zu Abb. 29: Liegt z.B. die Dosis "1" vor, so kann man auf der Kurve die Wirkung "1" ablesen. Für die Dosis "2" würde sich nun durch rechnerische Addition die Wirkung "2"

ergeben; auf der Dosis-Wirkungs-Kurve aber erhält man die Wirkung "4". Die Dosis "2" hat demnach nicht die 2-fache, sondern die 4-fache Wirkung der Dosis "1".

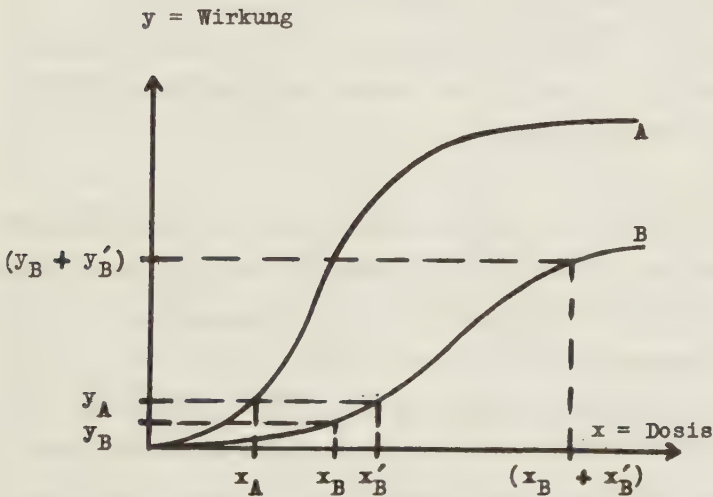


Abb. 30: Addition mittels zwei Dosis-Wirkungs-Kurven

Zu Abb. 30: Will man die gemeinsame Wirkung der Substanzen A und B in den Dosierungen x_A bzw. x_B unter Verwendung der Dosis-Wirkungs-Kurven feststellen, so liest man zunächst für die Substanz A mit der Dosis x_A die Wirkung y_A ab. Danach sucht man auf der Dosis-Wirkungs-Kurve der Substanz B die der Wirkung y_A entsprechende

Dosis x'_B auf. Anschließend addiert man die Dosen x_B und x'_B zahlenmäßig auf der Abszisse und liest auf der Ordinate der Kurve B die Wirkung ($y_B + y'_B$) ab. Diese stellt die kombinierte Wirkung der Substanzen A und B ohne Potenzierung dar. Durch den ersten Umrechnungsschritt wird somit die Wirkung der Substanz A durch die Substanz B ausgedrückt, und im zweiten Schritt wird dann die zeichnerische Addition auf der Dosis-Wirkungs-Kurve so vorgenommen, wie es in Abb. 29 gezeigt ist.

Erst die mit der eben beschriebenen Methode zeichnerisch ermittelte toxische Wirkung verschiedener Schwermetallionen, kann mit den Versuchsergebnissen nach Applikation von Ionenkombinationen verglichen werden. Treten bei diesem Vergleich Wirkungsdifferenzen auf, so muß zusätzlich noch die Streubreite der Versuchsergebnisse berücksichtigt werden. Setzt man hierfür die 3-fache Standardabweichung ein, so läßt sich ermitteln, ob die Differenzen "sicher signifikant" sind oder nicht. Eine potenzierte Wirkung läge erst dann als "sicher signifikant" vor, wenn die toxische Wirkung der Ionenkombination größer wäre als die durch Addition auf der Dosis-Wirkungs-Kurve ermittelte Wirkung unter Berücksichtigung der 3-fachen Standardabweichung.

In den Tabellen 20a und 20b werden die Versuchswerte der Ionenkombinationen den nach Addition auf der Dosis-Wirkungs-Kurve ermittelten Kurvenwerten gegenübergestellt.

	Versuchswerte		Kurvenwerte $\pm 3\sigma$			
Ionenkombination	Cu	Zn	Cu	Zn		
Ionenkonz.in mg/l	2	5	2	5		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	16	3	17 $\pm$ 16,67	4,5 $\pm$ 6,0		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	35		22 $\pm$ 16,67			
Ionenkombination	Cu	Cr	Cu	Cr		
Ionenkonz.in mg/l	2	10	2	10		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	20	8	17 $\pm$ 16,67	7 $\pm$ 8,64		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	39		22 $\pm$ 16,67			
Ionenkombination	Zn	Cr	Zn	Cr		
Ionenkonz.in mg/l	5	10	5	10		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	6	4	4,5 $\pm$ 6,0	7 $\pm$ 8,64		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	17		14 $\pm$ 8,64			
Ionenkombination	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr
Ionenkonz.in mg/l	2	5	10	2	5	10
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	8	3	8	17	4,5	7
				$\pm$ 16,67	$\pm$ 6,0	$\pm$ 8,64
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	20			28 $\pm$ 16,67		

Tabelle 20a: Ionenkombinationen im Rohabwasser

KMnO₄-Verbrauch des Rohabwassers 700 mg/l; pH-Wert: 7,3;

BSBW-Messung nach mechanischer Reinigung.

	Versuchswerte		Kurvenwerte $\pm 3\sigma$			
Ionenkombination	Cu	Zn	Cu	Zn		
Ionenkonz.in mg/l	1	2	1	2		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	12	3	19 $\pm$ 18,19	6,5 $\pm$ 7,53		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	36		27 $\pm$ 18,19			
Ionenkombination	Cu	Cr	Cu	Cr		
Ionenkonz.in mg/l	1	10	1	10		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	16	3	19 $\pm$ 18,19	2,5 $\pm$ 1,75		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	22		23 $\pm$ 18,19			
Ionenkombination	Zn	Cr	Zn	Cr		
Ionenkonz.in mg/l	2	10	2	10		
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	5	3	6,5 $\pm$ 7,53	2,5 $\pm$ 1,75		
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	38		9 $\pm$ 9,53			
Ionenkombination	Cu	Zn	Cr	Cu	Zn	Cr
Ionenkonz.in mg/l	1	2	10	1	2	10
BSBW-Abnahme der Einzelprobe in %	27	7	3	19	6,5	2,5
				$\pm$ 18,19	$\pm$ 7,53	$\pm$ 1,75
BSBW-Abnahme der Ionenkomb. in %	45			30 $\pm$ 18,19		

Tabelle 20b: Ionenkombinationen im Rohabwasser

KMnO₄-Verbrauch des Rohabwassers 200 mg/l; pH-Wert: 7,3;

BSBW-Messung nach mechanischer Reinigung.

Dabei zeigt sich, daß mit den hier vorliegenden Versuchsergebnissen keine "sicher signifikante" Potenzierung der Giftwirkung nachweisbar ist, denn die Versuchswerte liegen innerhalb der Streubreite der Kurvenwerte.

Erst außerhalb der 3-fachen Standardabweichung liegende Werte können "sicher signifikant" als nicht zur Versuchsserie gehörend ausgeschlossen werden.

IX. Praktische Bedeutung der Ergebnisse

Die praktische Bedeutung der Ergebnisse liegt einmal in der Feststellung des toxischen Wirkungsbereiches von Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)ionen in dickem und dünnem Abwasser. Die unterschiedlich hohe Dosierung der Schwermetallionen, und die Messung der hiermit erreichten toxischen Wirkungen gestatten es, Grenzwertkonzentrationen festzulegen; d. h., Schwermetallkonzentrationen, deren toxische Wirkungen einer biologisch arbeitenden Abwasserreinigungsstufe ohne größeren Schaden zugemutet werden können. Dies gilt für isolierte, wie für kombinierte Schwermetallionenarten. Deren zulässige Konzentrationshöhe hängt von dem geforderten Reinheitsgrad des Kläranlagenabflusses ab. Auf Grund eigener Untersuchungsergebnisse lassen sich folgende Schwermetallionengrenzwerte für Rohabwasser festlegen (KMnO_4 -Verbrauch: 700 mg/l $\hat{=}$ BSB₅: 500 mg/l):

Kupferionen : 0,5 mg/l

Zinkionen : 5,0 mg/l

Chrom(VI)ionen: 8,0 mg/l

Als Grundlage zur Berechnung dieser Werte dienten die nachstehenden Tatsachen:

Unvergiftetes häusliches Abwasser wird in der mechanischen Reinigung zu ca. 50 % von biologisch abbaubaren Stoffen befreit. Die 90 - 95 %-ige Reinigung in der biologischen Reinigungsstufe betrifft also nur noch die verbliebenen

50 % der ursprünglich vorhandenen Schmutzmenge. Für ein starkes Abwasser mit einem BSB_5 von z. B. 500 mg/l (entspricht ca. 700 mg/l $KMnO_4$ -Verbrauch) bedeutet das, daß die biologische Reinigungsstufe mit 250 mg/l BSB_5 belastet wird, wodurch im Kläranlagenablauf noch ein BSB_5 von 15 mg/l resultiert. Der im allgemeinen für den Kläranlagenablauf als Höchstwert geltende BSB_5 von 25 mg/l wäre erreicht, wenn die Abbauleistung in der biologischen Reinigungsstufe um 5 % vermindert würde. Diese Abbauehemmung von 5 % wird, wie die Dosis-Wirkungs-Kurven von Kupfer, Zink und Chrom (Abb. 26a) zeigen, durch die oben bereits genannten Ionen-Grenzwerte verursacht.

Für dünnes toxisches Rohabwasser sollte der Höchstwert des Kläranlagenablaufs von 25 mg BSB_5 /l nicht angewendet werden, da hierbei zu hohe Abbaueinbußen in Kauf genommen werden müßten. Bei Annäherung des BSB_5 eines dünnen Rohabwassers an diesen Grenzwert von 25 mg BSB_5 /l könnte nämlich die Abwasserbelastung mit toxischen Substanzen in gleichem Maße gesteigert werden, ohne daß der genannte Höchstwert für den Kläranlagenablauf überschritten würde; im Extremfall könnte eine gesättigte Giftlösung zugeführt werden, wobei es zu einer 100 %-igen Abbauehemmung kommen würde. Diese Überlegung macht deutlich, daß der BSB_5 allein, als Kriterium des Kläranlagenablaufes nicht ausreicht; vielmehr muß außerdem eine biologisch und wirtschaftlich vertretbare Mindestabbauleistung gefordert und damit eine bestimmte Giftgrenzwert-Konzentration festgelegt werden. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die Giftgrenzwerte des dicken Rohabwassers auch für dünnes Rohabwasser übernommen.

Andere Schwermetallionen-Grenzwerte werden von K. Muhits (31) angegeben: Kupferionen: 25 mg/l, Zinkionen: 15 mg/l, Chrom(VI)ionen: 20 mg/l. Strengere Maßstäbe für Grenzwertkonzentrationen bezüglich Vorfluter und Kläranlage werden von Meinck-Stooff-Kohlschütter (30) angelegt: Kupferionen: 0,1 mg/l, Zinkionen: 5 mg/l, Chrom(VI)-ionen: 2 mg/l.

Nach Abschluß der eigenen Untersuchungen erschien eine Publikation von Barth et al. (2), die ihre Versuche an einem Modell einer Belebtschlammanlage durchführten. Sie geben für eine signifikante Abnahme des biologischen Abbaugrades (gemessen am biochemischen Sauerstoffbedarf) folgende Werte an: Kupferionen: 1 mg/l, Zinkionen: 5 - 10 mg/l, Chrom(VI)ionen: 10 mg/l. Als Vernichtungsdosen stellten sie 75 mg/l für Kupferionen, 160 mg/l für Zinkionen und über 500 mg/l für Chrom(VI)ionen fest. Mit diesen Angaben werden die eigenen mit der Warburg-Apparatur gewonnenen Ergebnisse auch durch eine abweichende Versuchsanordnung bestätigt.

Weiterhin können die vorliegenden Ergebnisse zur Ermittlung der Kostenbeteiligung am Bau einer Kläranlage bzw. zur Festlegung der Abwassergebühren bei Beteiligung eines Industriebetriebes herangezogen werden. Die Belastung

einer Kläranlage durch ein industrielles Abwasser wird durch die Festlegung seiner Einwohnerequivalente (Kapitel V.) bestimmt. Da bei steigender Giftigkeit der BSB geringer wird, wird die Bestimmung der Einwohnerequivalente niedriger ausfallen, obwohl die Belastung der Kläranlage in Wirklichkeit vergrößert ist. Handelt es sich bei den toxischen Substanzen in einem Abwasser um Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)ionen und ist deren Konzentration bekannt, so kann man anhand der in den Versuchen gewonnenen BSB_{24h}-Werte auf die tatsächliche Belastung der biologischen Reinigungsstufe durch dieses Abwasser schließen. Die Abb. 31 soll die Möglichkeit hierzu zeigen. Es wird die Abbauehemmung eines mechanisch vorgereinigten Abwassers in 24 Stunden durch Kupfer-, Zink- bzw. Chrom(VI)ionen in Prozent auf die Abbauleistung einer unvergifteten Abwasserprobe (= Standardprobe) bezogen. Werden z. B. 125 mg BSB_{24h}/l mechanisch vorgereinigten Abwassers in 24 Stunden, bei einem Kupferionengehalt von 5 mg/l Rohabwasser gemessen, so kann man eine Abbauehemmung gegenüber dem Standard von etwa 45 % auf der Ordinate der Abb. 31 ablesen; das bedeutet, daß bei diesem vergifteten Abwasser nur 55 % der normalerweise abbaubaren organischen Substanz abgebaut werden kann. Durch die Blockierung der bakteriellen Abbauleistung um 45 % durch 5 mg Kupferionen pro Liter wird der biochemische Sauerstoffbedarf im gleichen Prozentsatz erniedrigt, d. h., in diesem Fall um 100 mg Sauerstoff pro Liter in 24 Stunden. (Versuche

1 - 3, Abb. 2 - 4). Für ein giftfreies Abwasser mit derselben organischen Verschmutzung hätte sich bei 90 %-igem Abbaugrad ein BSBw/24h von 225 mg/l ergeben; die Restverschmutzung würde dabei 25 mg BSBw/l betragen. Im Fall der oben erwähnten 45 %-igen Abbauehemmung durch 5 mg Kupferionen pro Liter ergibt sich eine Restverschmutzung von $25 + 100 = 125$ mg BSBw/24h, die bei normalerweise 90 %-igem biologischem Abbau durch ein Abwasser mit einem BSBw von 1250 mg/l verursacht würde. Demnach wird die biologische Reinigungsstufe einer Kläranlage durch das mit 5 mg Kupferionen pro Liter vergiftete Abwasser 10-fach so hoch belastet wie es bei einfacher BSBw-Messung zunächst den Anschein hat. Für die Abwassergebührenberechnung wären also nicht 125 mg BSBw/l, sondern 1250 mg BSBw/l zu berücksichtigen.

Die Schadwirkung eines giftigen Abwassers kann auch in Form von "Schädlichkeitsäquivalenten" angegeben werden (10). Dabei entspricht ein Schädlichkeitsäquivalent der Abwasserbelastung von 54 g BSB₅, also einem Einwohnergleichwert.

Der Reinigungsgrad einer gut arbeitenden biologischen Klärstufe für häusliches Abwasser von 90 - 95 %, bezogen auf die organische Verschmutzung, reicht im allgemeinen aus, um den empfohlenen Belastungswert des Kläranlagenablaufes von etwa 25 mg/l BSB₅ nicht zu überschreiten.

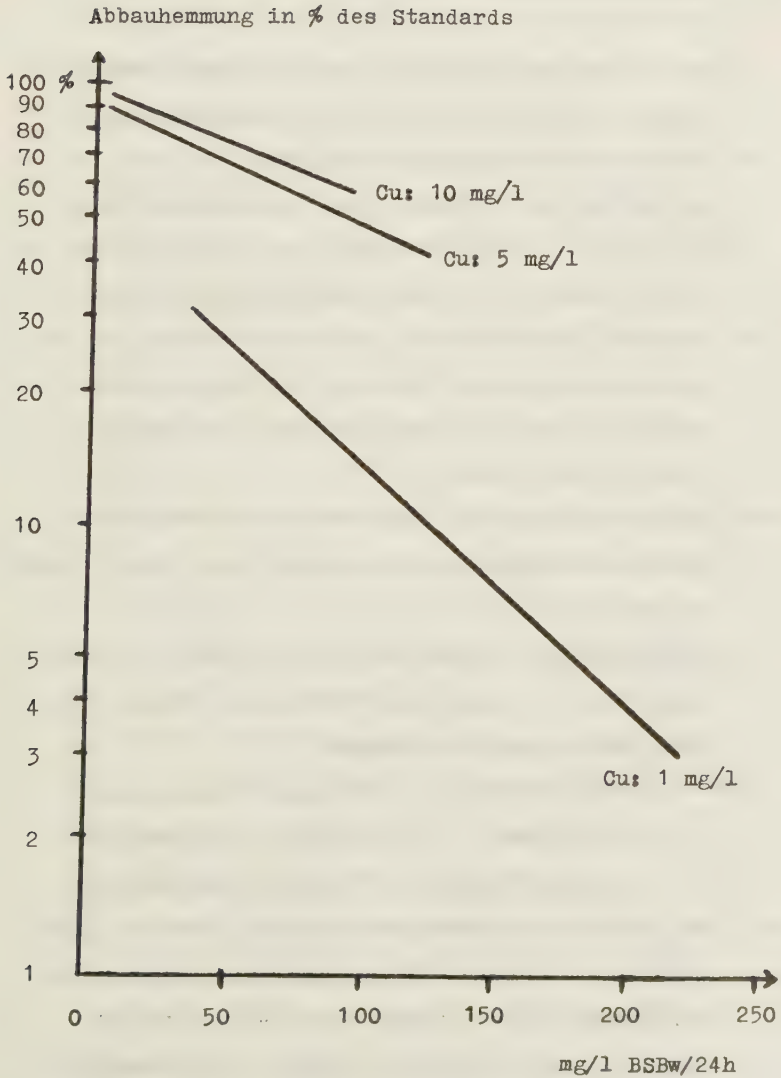


Abb. 31: Messung des BSBw/24h eines mit Kupferionen vergifteten Rohabwassers nach mechan. Klärung.

X. Zusammenfassung

1. Die Abbauvorgänge in einer biologischen Abwasserklärstufe lassen sich mit Hilfe der Warburg-Apparatur wirklichkeitsnahe nachahmen.
2. Die mit der Versuchsanordnung erzielten Werte im mikrobiellen Abbau der organischen Substanz sind mit den Abbauwerten von Kläranlagen vergleichbar.
3. Die Metallionen Kupfer, Zink und Chrom (VI) hemmen in bestimmten Konzentrationen den mikrobiellen Abbau des Abwassers und sind daher als Abwassergifte zu bezeichnen.
4. Abbaugeschwindigkeit und Abbaugröße werden mit zunehmender Ionenkonzentration mehr oder minder stark beeinflusst.
5. Als zulässige Grenzwertkonzentrationen für Schwermetallionen in häuslichem Rohabwasser können folgende Werte angegeben werden:

Kupferionen	:	0,5 mg/l	Rohabwasser
Zinkionen	:	5,0 mg/l	Rohabwasser
Chrom(VI)ionen:		8,0 mg/l	Rohabwasser
6. Bei zunehmender Abwasserverdünnung nimmt die Giftigkeit der Kupfer- und Zinkionen zu; während die der Chrom(VI)ionen nahezu unbeeinflusst bleibt.
7. Die Giftigkeit der Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)-ionen ist untereinander verschieden. Bei gleicher Ionenkonzentration nimmt die Giftwirkung von Kupfer

über Zink zum Chrom (VI) hin ab.

8. Die toxische Wirkung der Metallionen wird durch den pH-Wert des Abwassers beeinflusst und zwar derart, daß in Abhängigkeit von der Ionenart mit der Verschiebung in das saure Milieu für Kupfer- und Chrom(VI)ionen höhere und für Zinkionen niedrigere Abbauwerte gemessen werden können. Eine Verschiebung in das alkalische Milieu hat für Kupfer- und Zinkionen eine Erniedrigung und für Chrom(VI)ionen eine Erhöhung der Toxizität zur Folge.
9. Bei Kombinationen zwischen Kupfer-, Zink- und Chrom(VI)ionen im Rohabwasser tritt lediglich eine Summierung der einzelnen Giftwirkungen ein. Für eine Potenzierung der Giftwirkung liegt keine "sichere Signifikanz" vor. Möglicherweise macht hier die Ionenkombination von Zink und Chrom(VI) in dünnem Rohabwasser eine Ausnahme.
10. Die ermittelten Ergebnisse dienen als Grundlage für die Bewertung industrieller Abwassereinleitungen und bieten die Möglichkeit einer wirklichkeitsnahen Abwassergebührenberechnung.

XI. Schrifttum

1. Abramson, H. A.: "The relation of the electrical charge of bacteria to their stability". Journ. Bact. 27, 178 - 183 (1934).
2. Barth, E. F., Ettinger, M. B., Saletto, B. V., McDermott, G. N.: "Summary Report on the Effects of Heavy Metals on the Biological Treatment Processes", Journ. Waterpollution Control Federation 37, 86 - 96 (1965).
3. Bucksteeg, W.: "Spezielle Abwasserprobleme der galvanischen Industrie", Metall - Reinigung und Vorbehandlung 12, 181 - 188 (1963).
4. Braun, B. - Apparatebau, Melsungen: "Manometrie", Warburg-Apparate-Katalog, Gutenberg-Verlag, Melsungen.
- 5a. Bundesrepublik Deutschland: "Bundesseuchengesetz" = Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung übertragbarer Krankheiten beim Menschen v. 18.7.1961.
- 5b. Bundesrepublik Deutschland: "Wasserhaushaltsgesetz" = Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes v. 27.7.1957.
6. Buswell, A. M., Shive and Neave (1928) zit. nach 26.
7. Coburn, S. E.: "Limits for toxic wastes in sewage treatment", Sew. Works Journ. 21, 211 - 217 (1949).

8. Cramer and Wilson (1928) zit. nach 26
9. Dawson, P. S. S. and Jenkins, S. H. (1950)
zit. nach 26.
10. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchung, 3. Aufl.: "Bestimmung des
Einwohnergleichwertes von Abwässern nach Bucksteeg
und Thiele", Verlag - Chemie - GmbH, Weinheim/
Bergstraße 1960.
11. Harris, Cockburn and Anderson (1926) zit. nach 26.
12. Hartinger, L.: "Ausfällung von Schwermetallen aus
Abwässern", Wasser-Luft-Betrieb 9, 303 - 307 (1965).
13. Heiduschka, A. und Göbel, J.: "Untersuchungen über
die Beeinflussung von Belebtschlamm durch in indu-
striellen Abwässern vorkommende Bestandteile",
Chem. Ztg. 56, 589 (1932).
14. Heukelekian, H. and Gellman, I. (1955) zit. nach 26.
15. Hill, H. (1947) zit. nach 26.
16. Hoover, C. R. (1940) zit. nach 26.
17. Imhoff, K.: "Taschenbuch der Stadtentwässerung",
17. Aufl., R. Oldenbourg - Verlag, München 1958.
18. Jaegers, K. und Niemitz, W.: "Zur Bestimmung des
biochemischen Sauerstoffbedarfs von Abwässern nach

dem Direktverfahren unter Verwendung einer Warburg-Apparatur", Städtehygiene 9, 246 - 254 (1952).

19. Jones, J. R. E. (1939, 1940) zit nach 26.
20. Karlson, P.: "Kurzes Lehrbuch der Biochemie", 3. Aufl. Georg Thieme - Verlag, Stuttgart 1962.
21. Kopp, P.: "Zur statistischen Auswertung von Behandlungs- und Untersuchungsergebnissen in der Chirurgie", Zentralblatt für Chirurgie 91, 1916 - 1923, (1966).
22. Kuschinsky, G. und Lüllmann, H.: "Kurzes Lehrbuch der Pharmakologie", 2. Aufl., Georg Thieme - Verlag, Stuttgart 1966.
23. Lange, A.: "Leitfaden der medizinischen Mikrobiologie", Tropon-Werke, Köln-Mülheim 1962.
24. Leibnitz, E., Behrens, U. und Winter, W.: "Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) von toxischen Wässern (Schwefwasser) mit der Warburg-Apparatur", Wasserwirtschaft und Wassertechnik 8, 410 - 416 (1958).
25. Lenhard, G., Nourse, L. D. and Schwartz, H. M.: "The Measurement of Dehydrogenaseactivity of activated sludges", The Proceedings of the 2. International Waterpollution Research Conference, Tokyo 1964, 105 - 119, Pergamon Press New York - Oxford -

Edinburgh - Paris - Frankfurt 1965.

26. Liebmann, H.: "Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie Bd. II", R. Oldenbourg - Verlag, München 1960.
27. Liebmann, H. und Offhaus, K.: "Volumetrische BSB-Messung mit Hilfe des Sapromaten, einem neuen Gerät zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB₅) und der Toxizität", Abwassertechnik 17, H 3, IV - VI (1966).
28. Lockett, W. T. and Griffiths, J. (1947) zit. nach 26.
29. Mathews, A. P. (1904) zit. nach 26.
30. Meinck, F., Stooff, H. und Kohlschütter, H.: "Industrieabwasser", 3. Aufl., Gustav Fischer - Verlag, Stuttgart 1960.
31. Muhits, K. zit. nach Anonymus: "Frage des Grenzwertes der in öffentliche Kanäle einführbaren Substanzen", Gas und Wasserfach 106, 1407 (1965).
32. Offhaus, K.: "Toxizitätsmessungen mit dem Warburg-Apparat", Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie Bd. XI", herausgegeben v. Liebmann, H., R. Oldenbourg - Verlag, München 1965.
33. Pöpel, F.: "Die Leistung und Berechnung von Spültropfkörpern", Ges. Ing. 66, 109 - 110 (1943).

34. Prüss, M.: "Die Erweiterung der Kläranlage Iserlohn durch zwei große belüftete Tropfkörper", Bauingenieur 19, 365 - 369 (1938).
35. Schuller, A. J.: "Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs im Warburg-Gerät", Archiv für Hygiene und Bakt. 145, 201 - 214 (1961).
36. Schweiger, G. (1956) zit. nach 26.
37. Sierp, F.: Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VIII: Wasser und Luft, 1. Teil: "Technologie des Wassers", Julius Springer - Verlag, Berlin 1939.
38. Travin, D. (1956) zit. nach 26.
39. Velten, S.: "Öffentliche Kläranlagen - Probleme der Beteiligung von Industriebetrieben", Wasser-Luft und Betrieb 9, 375 - 380 (1965),
- 40a. Viehl, K.: "Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf den biochemischen Sauerstoffbedarf und auf die natürliche Selbstreinigung des Wassers, sowie auf die Wirkungsweise des Belebtschlammes". Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 122, 533 - 549 (1940).
- 40b. Viehl, K.: (1955), zit. nach 24.

Lebenslauf

Ich wurde am 4. Mai 1940 in Fulda als Sohn des Arztes Hermann Kraft und seiner Ehefrau Ilse, geb. Lempert, geboren.

Nach dem Krieg zogen wir 1946 um nach Lich (Krs. Gießen) und 1951 nach Langsdorf (Krs. Gießen). In diesen beiden Orten besuchte ich vom Herbst 1946 bis Ostern 1951 die Volksschule. Anschließend trat ich nach bestandener Aufnahmeprüfung in die Sexta des Gymnasiums in Hungen (Krs. Gießen) ein. An dieser Schule erhielt ich nach 9 Jahren am 8. März 1960 das Reifezeugnis.

Nach dem Abitur trat ich als vorzeitig gezogener Wehrpflichtiger für 12 Monate in die Bundeswehr nach Göttingen ein.

Vom Sommer-Semester 1961 bis zum Sommer-Semester 1966 studierte ich in Gießen Medizin. Die "Naturwissenschaftliche Vorprüfung" bestand ich am 4.5.1962, die "Ärztliche Vorprüfung" am 6.11.1963 und die "Ärztliche Prüfung" am 10.2.1967.

Seit dem 1. März 1967 bin ich als Medizinal-Assistent im Kreiskrankenhaus - Bad Hersfeld tätig und habe meinen Wohnsitz von Langsdorf nach Friedewald (Krs. Bad Hersfeld) verlegt.

Friedewald, den 18.7.1968

